# AB-INITIO-BERECHNUNG VON SPINVERBOTENEN ELEKTRONISCHEN ÜBERGÄNGEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Mathem.-Naturw. Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu
BONN

vorgelegt von

RAINER KLOTZ

aus

NIEDERKASSEL

BONN 1985

Diss. Bonn
1985

# AB-INITIO-BERECHNUNG VON SPINVERBOTENEN ELEKTRONISCHEN ÜBERGÄNGEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Mathem.-Naturw. Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu
BONN

vorgelegt von

RAINER KLOTZ

aus

NIEDERKASSEL

BONN 1985

Angefertigt mit Genehmigung der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich - Wilhelms - Universität Bonn

1. Gutachter : Frau Prof. Dr. S.D. Peyerimhoff
2. Gutachter : Priv. Doz. Dr. J. Römelt

Druck: Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Inhaltsverzeichnis
==========


| | | Seite |
|---|---|---|
| I. | Einleitung | 3 |
| II. | Beschreibung der Methode | 6 |
| II.1 | Auswahlregeln für elektronische Übergänge | 6 |
| II.2 | Spinverbotene elektronische Übergänge | 13 |
| II.2.1 | Berechnung der ungestörten "$H_o$" - Eigenfunktionen und Eigenwerte | 15 |
| II.2.2 | Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplungen | 17 |
| III. | Ableitung der Wechselwirkungsoperatoren | 18 |
| IV. | Test der Methode am $O_2$, $S_2$ und SO-Molekül | 35 |
| IV.1 | Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten für die spontane Emission aus dem $a^1\Delta_g$ und $b^1\Sigma_g^+$ - Zustand im $O_2$ | 35 |
| IV.1.1 | Auswertung der spinverbotenen $O_2$ Übergänge | 39 |
| IV.2 | Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten im $S_2$ Molekül | 44 |
| IV.2.1 | Auswertung der spinverbotenen $S_2$ Übergänge | 45 |
| IV.3 | Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten für die spontane Emission aus dem $a^1\Delta$ und $b^1\Sigma^+$ - Zustand im SO | 47 |
| IV.3.1 | Auswertung der spinverbotenen SO Übergänge | 50 |
| IV.4 | Zusammenfassung der Ergebnisse | 53 |
| V. | Beschreibung des entwickelten Computer - Programms zur Berechnung der spinverbotenen Übergänge | 55 |

| | | |
|---|---|---|
| V.1 | Berechnung der Spin-Bahn- gestörten Wellenfunktionen | 56 |
| V.2 | Selektion der erlaubten Übergänge | 60 |
| VI. | Berechnung der Strahlungslebensdauer der drei Herzberg-Zustände im molekularen Sauerstoff $c^1\Sigma_u^-$ , $A'^3\Delta_u$ und $A^3\Sigma_u^+$ | 62 |
| VI.1 | Ab-initio Berchnung der $O_2$ Potentialkurven und Spin- Bahn- Kopplungen | 65 |
| Vi.2 | Berechnung der Spin- Bahn- Kopplungen | 69 |
| VI.2.1 | CI - Phasen | 72 |
| VI.3 | Berechnung und Beschreibung der elektronischen Übergänge | 74 |
| VI.3.1 | Die Übergänge aus dem $c^1\Sigma_u^-$ | 75 |
| VI.3.2 | Die Übergange aus dem $A'^3\Delta_u$ | 78 |
| VI.3.3 | Die Übergänge aus dem $A^3\Sigma_u^+$ | 80 |
| VI.3.4 | Berechnung der Übergangsmomente als Funktion des Abstandes | 83 |
| VI.4 | Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit experimentellen Daten | 84 |
| VI.5 | Berechnung des Schwingungsspektrums | 89 |
| VII. | Erneute Berechnung der Lebensdauer des $a^1\Delta_g$ und $b^1\Sigma_g^+$ Zustandes im $O_2$ Molekül | 98 |
| VIII | Zusammenfassung der Ergebnisse | 103 |
| | Literaturverzeichnis | 107 |
| | Anhang a Tabellen | 112 |
| | Anhang b Abbildungen | 135 |

## I. Einleitung

In den letzten Jahren ist ein steigendes Interesse für die Untersuchung von verbotenen Übergängen zu verzeichnen. Dies ist zum einen durch die Suche nach neuen Laser-Substanzen bedingt, und zum anderen sind auch die zweiatomigen Moleküle bezüglich ihrer spektroskopischen Eigenschaften bisher nur fragmentarisch durchforscht.

Die zahlreichen weißen Flecken im heutigen Stand des Verständnisses erstrecken sich unter anderem auf angeregte molekulare Zustände, die durch einen verbotenen elektronischen Übergang mit dem Grundzustand verbunden sind. In diesem Zusammenhang sei der Sonderforschungs-Bereich 42 der deutschen Forschungsgemeinschaft zu nennen, in dessen Rahmen die hier beschriebenen Untersuchungen zum Teil fallen.

Innerhalb des Sonderforschungs-Bereiches werden unter anderem die Eigenschaften von Molekülen untersucht, die im Grundzustand eine elektronische $\pi^2$ Konfiguration besitzen. Diese Konfiguration führt zu drei elektronischen Zuständen, ein $^3\Sigma^-_{(g)}$ Grundzustand und je ein angeregter $^1\Delta_{(g)}$ und $^1\Sigma^+_{(g)}$ Zustand, die nur durch einen verbotenen Übergang in den Grundzustand abstrahlen können.

Zu dieser Gruppe von Molekülen mit einer $\pi^2$ Konfiguration im Grundzustand gehört das $O_2$, $S_2$ und SO Molekül, wobei für den Sauerstoff von der experimentellen Seite her die Übergänge zwischen den Singulett-Zuständen und dem Triplett Grundzustand schon bestens bekannt sind.

Die hier beschriebene Arbeit stellt eine quantenmechanische Methode zur Berechnung von Spin- und symmetrieverbotenen Übergängen vor.
Die mit dem hier vorgestellten Verfahren berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. Lebensdauern für die metastabilen Singulett-Zustände sind in ihrer Genauigkeit den experimentellen Daten fast gleichwertig. Jedoch liefert im Gegensatz zum Experiment die theoretische Untersuchung einen tieferen Einblick in den Mechanismus des verbotenen Überganges.
Im Rahmen des verwendeten Modells kann die theoretische Untersuchung aufzeigen, woher die verbotenen Übergänge ihre Intensitäten beziehen.

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt elektronische Übergänge des molekularen Sauerstoffs, die schon seit über fünfzig Jahren experimentell bekannt, und bis heute Gegenstand experimenteller Untersuchungen sind.
Es handelt sich hierbei um Emissionslinien im blauen bis ultravioletten Spektralbereich, die als Luftleuchten des nächtlichen Himmels bekannt sind. Diese Emissionslinien stammen von Übergängen aus den drei angeregten Herzberg Zuständen $c^1\Sigma^-_u$, $A'^3\Delta_u$ und $A^3\Sigma^+_u$ in den tiefer liegenden $b^1\Sigma^+_g$, $a^1\Delta_g$ oder $X^3\Sigma^-_g$ Grundzustand.
Alle Übergänge zwischen den drei U-Zuständen und den G-Zuständen sind spin und (oder) symmetrie-verboten.
Innerhalb dieser sechs Zustände gibt es keinen erlaubten elektrischen Dipolübergang.

In dieser Arbeit werden die Übergänge zwischen den sechs Zuständen untersucht, deren Übergangsverbot bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung verletzt werden darf.
Für die möglichen Übergänge werden die Lebensdauern und Mechanismen beschrieben.

## II. Beschreibung der Methode

### II. 1, Auswahlregeln für elektronische Übergänge

In der Spektroskopie zwei- und mehratomiger Moleküle werden die Übergänge zwischen den verschiedenen molekularen Energieniveaus in "erlaubte" und "verbotene" Übergänge unterteilt (1).
Um herauszufinden, welche Übergänge erlaubt bzw. verboten sind, wird das Übergangsmoment

$$R = \langle \Psi' \mid M \mid \Psi'' \rangle \qquad \{1\}$$

untersucht. Darin sind $\Psi'$ und $\Psi''$ die elektronischen Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes, und $M$ der Operator für elektrische Dipolstrahlung.
Wenn der Wert des Übergangsmomentes von Null verschieden ist, wird der Übergang "erlaubt" genannt, und wenn er gleich Null ist, heißt der Übergang "verboten". Mit anderen Worten, der elektronische Übergang wird als erlaubt bezeichnet, wenn bei festen Kernen ein elektrischer Dipolübergang möglich ist.
In Wirklichkeit sind die Kerne nicht fixiert, und dann sind in den Eigenfunktionen die Kernkoordinaten mit einzuschließen. Vernachlässigt man die Rotationsbewegung, oder genauer gesagt, bezieht man die Rotation von Elektronen und Kernen auf ein molekülfestes Koordinatensystem, so kann man in der Born-Oppenheimer Approximation für die Eigenfunktionen schreiben:

$$\Psi_{e,\nu} = \Psi_e(q,Q) \cdot \Psi_\nu(Q) \qquad \{2\}$$

wobei q die Elektronenkoordinaten und Q die Kernkoordinaten bezeichnet.

Teilt man den Dipol-Operator "M" in einen elektronischen und einen Kern-Anteil auf,

$$M = M_e + M_N \qquad \{3\}$$

so gilt in diesem generellen Ansatz für das Übergangsmoment:

$$\begin{aligned} R_{e',\nu',e'',\nu''} &= \langle \Psi'_{e,\nu} | M_e + M_N | \Psi''_{e,\nu} \rangle \\ &= \langle \Psi'_\nu | \langle \Psi'_e(Q,q) | M_e | \Psi''_e(Q,q) \rangle | \Psi''_\nu \rangle \\ &+ \langle \Psi'_\nu | M_N | \Psi''_\nu \rangle \langle \Psi'_e | \Psi''_e \rangle \qquad \{4\} \end{aligned}$$

Solange der Produkt-Ansatz für die Wellenfunktion gültig ist, verschwindet der zweite Summand, da die elektronischen Wellenfunktionen verschiedener Zustände orthogonal zueinander sind. Unter der Annahme, daß sich das elektronische Übergangsmoment bei gegebener Kerngeometrie $Q_o$ nur leicht mit Q ändert, kann man den ersten Summand in das Produkt von Schwingungs- und elektronischen Anteil aufteilen:

$$\begin{aligned} R_{e',\nu',e'',\nu''} &= R_{\nu'\nu''} \cdot R_{e'e''} \qquad \{5\} \\ &= \langle \Psi'_\nu | \Psi''_\nu \rangle \langle \Psi'_e(Q,q) | M_e | \Psi''_e(Q,q) \rangle \end{aligned}$$

Ein elektronischer Übergang ist dann erlaubt, wenn jeder der beiden Faktoren von Gl. 5 ungleich Null ist.

Im Falle der zweiatomigen Moleküle werden die Quadrate der Überlappungsintegrale der Schwingungsfunktionen als Franck -

Condon Faktoren bezeichnet, und sind immer ungleich Null. Die Frage, ob der elektronische Faktor ungleich Null ist, kann bei zweiatomigen Molekülen durch Auswahlregeln entschieden werden. Als Auswahlregeln werden feste Beziehungen bezeichnet, die zwischen den Quantenzahlen des Anfangs- und Endzustandes gelten müssen, damit das Übergangsmoment nicht verschwindet.

Die Auswahlregeln werden in "streng gültige" und "angenähert gültige" Auswahlregeln unterteilt. Die genähert gültigen Auswahlregeln sind im Gegensatz zu den streng gültigen vom Grad der Näherung, die für die Wellenfunktion benutzt wird, abhängig.

Für die elektrische Dipolstrahlung werden vier Auswahlregeln als streng gültig bezeichnet (1a, 2a), von diesen sind die beiden folgenden für diese Arbeit wichtig:

i) Für den Gesamtdrehimpuls "F", der sich aus Elektronenspin, Bahndrehimpuls, molekulare Rotation und den Kernspins zusammensetzt, gilt die Auswahlregel:

$$\Delta F = F' - F'' = 0 \ , \pm 1$$

mit der Einschränkung $F = 0 \not\leftrightarrow F = 0$

ii) Im Falle von Molekülen mit Kernen gleicher Ladung können nur die elektronischen "g" Zustände mit den "u" Zuständen kombinieren:

$$g \longleftrightarrow u, \quad g \not\leftrightarrow g, \quad u \not\leftrightarrow u$$

Da die Kopplung des Kernspins mit den übrigen Drehimpulsen sehr schwach ist, gilt für den Gesamtdrehimpuls "J", der sich aus Elektronenspin, Bahndrehimpuls und Rotation zusammensetzt, die Drehimpuls Auswahlregel (i) noch sehr streng:

$$\Delta J = 0 \text{ , } \pm 1 \text{ mit } \quad J = 0 \not\longleftrightarrow J = 0$$

Abhängig von der Stärke der Kopplung, die zwischen den einzelnen Beiträgen zum Gesamtdrehimpuls "J" vorliegen, werden die genähert gültigen Auswahlregeln formuliert.

Benutzen wir als erste Näherung die vollständig entkoppelte Darstellung,d.h. keine Wechselwirkung zwischen den drei Drehimpulsen, dann gelten in dieser Näherung die folgenden genähert gültigen Auswahlregeln (1a):

i) Für die Spinquantenzahl "S" und die Projektion des Spins auf die Kernverbindungsachse "$m_s = \Sigma$ " gilt:

$$\Delta S = 0 \quad \text{und} \quad \Delta\Sigma = 0$$

Diese Regel besagt, daß in dieser Näherung Elektronenzustände verschiedener Multiplizität nicht miteinander kombinieren.

ii) Für die Projektion des Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse "$m_l = \Lambda$ " gilt:

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$$

zusätzlich gilt für $\Sigma^+$ und $\Sigma^-$ Elektronenzustände:

$$\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^+ \qquad \Sigma^- \longleftrightarrow \Sigma^- \qquad \Sigma^+ \not\longleftrightarrow \Sigma^-$$

Wie schon erwähnt, werden Übergänge, die durch die obigen Auswahlregeln nicht erlaubt sind, verbotene Übergänge genannt. (2b)

Die Tatsache, daß ein verbotener Übergang vorkommt und beobachtet wird, kann auf drei Gründe zurückgeführt werden:

i) Die verletzte Auswahlregel gilt nur für ein vollständig isoliertes Molekül und wird bei der Anwesenheit externer

Felder oder bei Stößen mit anderen Molekülen verletzt. Diese Möglichkeit braucht im weiteren nicht näher betrachtet zu werden, da bei theoretischen Untersuchungen im allgemeinen ein isoliertes System betrachtet wird.

ii) Die verletzte Auswahlregel gilt nur für den elektrischen Dipolübergang, und nicht für den magnetischen Dipol- oder elektrischen Quadrupolübergang.
Wie in dem folgenden Kapitel "Ableitung der Wechselwirkungsoperatoren" noch ausführlich diskutiert wird, setzt sich der magnetische Dipoloperator aus einem Orts- und einem Spin-abhängigen Teil additiv zusammen,

$$\vec{M}_{mag.} = \vec{L} + \vec{S} \qquad \{6\}$$

Dies führt zu den folgenden Auswahlregeln für den mag. Dipolübergang:

$\Delta J = 0 , \pm 1$ mit $J = 0 \not\leftrightarrow J = 0$

$g \leftrightarrow g , u \leftrightarrow u , g \not\leftrightarrow u$

| mit dem Bahndrehimpulsoperator | oder | mit dem Spinoperator |
|---|---|---|
| $\Delta\Lambda = 0 , \pm 1$ | | $\Delta\Lambda = 0$ |
| $\Delta S = 0$ | | $\Delta S = 0$ |
| $\Delta\Sigma = 0$ | | $\Delta\Sigma = 0 , \pm 1$ |
| $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ | | die beiden Ortsfunktionen müssen gleich sein. |
| $\Sigma^+ \not\leftrightarrow \Sigma^+$ $\Sigma^- \not\leftrightarrow \Sigma^-$ | | |

Für die el. Quadrupolstrahlung lauten die Auswahlregeln:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \qquad J = 0 \not\longleftrightarrow J = 0$$

$$g \longleftrightarrow g \;,\; u \longleftrightarrow u \;,\; g \not\longleftrightarrow u$$

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1, \pm 2$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta \Sigma = 0$$

$$\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^+ \qquad \Sigma^- \longleftrightarrow \Sigma^- \qquad \Sigma^+ \not\longleftrightarrow \Sigma^-$$

Für den el. Dipol, mag. Dipol und den elektrischen Quadrupol-Übergang sind die Auswahlregeln in der Tabelle Nr. 1 noch einmal gegenübergestellt, weiterhin wird in dem Kapitel "Ableitung der Wechselwirkungsoperatoren" soweit auf die Übergangsoperatoren eingegangen, daß die hier nur aufgezählten Auswahlregeln begründet werden.
An dieser Stelle sei nur noch bemerkt, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen den elektrischen Dipolübergängen und den mag. Dipol bzw. el. Quadrupolübergängen darin besteht, daß der elektrische Dipolübergang nur zwischen g und u-Zuständen erlaubt ist, und die anderen beiden Übergänge nur innerhalb der g bzw. u-Zustände erlaubt sind.
Somit ist im SO Molekül z.B. der Übergang zwischen dem $b\,^1\Sigma^+$ und dem $X\,^3\Sigma^-$ Zustand nur spinverboten, und der analoge Übergang in dem homonuklearen $O_2$ bzw. $S_2$ Molekül ($b\,^1\Sigma^+_g \;\text{---}\; X\,^3\Sigma^-_g$) zusätzlich noch symmetrieverboten.

iii) Die dritte Möglichkeit für einen verbotenen Übergang besteht darin, daß die verletzte Auswahlregel nur in der ersten Näherung gültig ist. Zu dieser Gruppe zählen die spinverbotenen Übergänge.Für die obigen Auswahlregeln wurde als erste Näherung vorausgesetzt, daß zwischen Elektronenspin und Bahndrehimpuls keine Wechselwirkung existiert. Diese Voraussetzung begründet die Spinsymmetrie der Zustände und somit die $\Delta S = 0$ Auswahlregel.

Die Spin-Bahn-Kopplung hat jedoch eine symmetriebrechende Eigenschaft und bewirkt, daß z.B. ein Singulett-Zustand kein reiner Singulett-Zustand ist, sondern auch etwas Triplett-Charakter erhält, und umgekehrt ein Triplett-Zustand etwas Singulett-Charakter besitzt.
Somit ist bei vorhandener Spin-Bahn-Kopplung die $\Delta S = 0$ Auswahlregel nicht mehr gültig.
Wie sich diese "spinverbotenen" Übergänge theoretisch beschreiben lassen, soll in dem nächsten Abschnitt kurz aufgezeigt werden.

## II. 2 Spinverbotene elektronische Übergänge

Die Berechnung der spinverbotenen Übergänge kann in drei hintereinander auszuführenden Schritten aufgeteilt werden. In dem ersten Schritt werden die Wellenfunktionen und Energien der nullten Näherung bestimmt, d.h., es müssen die Lösungen der stationären elektronischen Schrödinger-Gleichung ohne Kopplung zwischen Elektronenspin und Bahndrehimpuls berechnet werden.

$$H_o \, |\Psi_e\rangle = E_o \, |\Psi_e\rangle \qquad \{7\}$$

Im zweiten Schritt werden die Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen den Lösungen des ersten Schrittes bestimmt, und mit ihnen störungstheoretisch die Eigenfunktionen und Eigenwerte zum Hamilton-Operator

$$H = H_o + H_{so} \qquad \{8\}$$

berechnet.

Diese Eigenfunktionen sind nun keine reinen Spineigenfunktionen, für die die Auswahlregel $\Delta S=0$ gilt, sondern bedingt durch die Spin-Bahn-Kopplung $\Omega$- Eigenfunktionen, wobei $\Omega = \Lambda + \Sigma$ die Projektion des gesamten elektronischen Drehimpulses auf die Kernverbindungsachse bezeichnet.

Durch die Spin-Bahn-Auswahlregeln:

$$\Delta\Omega = 0 \qquad \text{mit :} \quad \Delta\Omega = \Delta\Lambda + \Delta\Sigma$$

$$\Delta S = 0, \pm 1$$

$$S = 0 \not\leftrightarrow S = 0 \qquad \{9\}$$

können die störungstheoretisch entwickelten Ω - Eigenfunktionen formal durch die folgende Summe dargestellt werden:

$$|\Omega,\Lambda,\Sigma,S> = c_o \,|\,\Omega,\Lambda,\Sigma,S> + \sum_i \{a_i \,|\,\Omega,\Lambda,\Sigma,S'>\} + \sum_j \{b_j \,|\,\Omega,\Lambda\pm1,\Sigma\mp1,S'>\} \qquad \{10\}$$

wobei die Koeffizienten $a_i$ und $b_j$ durch die Spin-Bahnkopplung zwischen den betreffenden Zuständen und deren Energiedifferenz bestimmt werden. Diese Spin-Bahn gestörten Wellenfunktionen bestehen also im allgemeinen aus dem ungestörten Zustand plus kleinen Beimischungen von Zuständen anderer Spinquantenzahl $\Delta S = 0,\pm1$ und anderen Drehimpuls-Projektionen $\Lambda'$, $\Sigma'$ aber gleicher Ω Quantenzahl.
Im dritten Schritt wird nun der Spin-verbotene Übergang mit Hilfe der in Tabelle Nr. 1 zusammengestellten Auswahlregeln, als Summe von erlaubten Übergängen zwischen den durch die Spin-Bahn-Kopplung bedingten Beimischungen, dargestellt.
Der hier aufgezeigte Weg ermöglicht am Ende des dritten Schrittes die Aussage, von welchen erlaubten Übergängen sich der Spin-verbotene Übergang seine Intensität borgt.
Als Ergebnis erhält man an dieser Stelle die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit, oder die Lebensdauer des Spin-verbotenen Überganges, die über alle Teilbeiträge zwischen den Schwingungsniveaus des Anfangs- und Endzustandes summiert ist.

## II 2.1 Berechnung der ungestörten "$H_o$"

### Eigenfunktionen und Eigenwerte

In der vorliegenden Arbeit wurden die Lösungen des ungestörten Hamiltenoperators "$H_o$" mit dem von S.D. Peyerimhoff und R.J. Buenker entwickelten MRD - CI Verfahren ( 3-5) berechnet.

Die als Einteilchenfunktionen-Basis für die CI Entwicklung benötigten SCF - MO's wurden mit einem auf der Roothaan - Hartree - Fock - Methode ( 6,7 ) basierenden SCF-Programm berechnet, wobei die MO's als LInearkombination von vorgegebenen Gauß'schen Atomorbitalen dargestellt werden.

Das MRD-CI (multi-reference-double-excitation-configuration interaction) Verfahren ist ein auf dem Ritz'schen Variationsprinzip beruhendes Konfigurations-Wechselwirkungs-Verfahren, bei dem die Wellenfunktion als Linearkombination von Symmetrie-Adaptierten-Funktionen,(SAF's) von anderen Autoren auch als configuration-state-function (CSF's) bezeichnet, angesetzt wird.

Eine SAF ist die minimale Linearkombination der aus der Einteilchenfunktionen MO Basis gebildeten Slaterdeterminanten, die so beschaffen ist, daß sie die richtige Spin- und Raumsymmetrie beschreibt; d.h., die SAF's sind Eigenfunktion zum $S^2$ Operator mit maximalem $S_z$ Eigenwert.

Es wird die $m_s$= S Komponente gewählt, da sie aus der minimalen Anzahl von Determinanten besteht. Der für die CI-Entwicklung benötigte SAF Raum wird aus den Konfigurationen aufgebaut, die sich durch Einfach- und Doppelanregungen

bezüglich einer Menge von vorgegebenen Referenz-Konfigurationen erzeugen lassen.

Da die Dimension des auf diese Weise erzeugten Basisfunktionen-Raumes (Größenordnung $10^5$ - $10^6$) für eine direkte Diagonalisierung zu groß ist, werden einige Tausend Konfigurationen ausgewählt, für welche die Hamilton-Matrix aufgebaut und diagonalisiert wird.

Der Beitrag der hierbei nicht selektierten Konfigurationen wird mittels eines Extrapolationsverfahrens (4) sehr zuverlässig abgeschätzt.

Die auf den erzeugten Raum extrapolierte Energie wird im weiteren als "$E_{MRD-CI}$" bezeichnet. Zusätzlich wird im folgenden die Full-CI Energie "$E_{Full\ CI}$" angegeben, bei welcher zur MRD-CI Energie noch eine für den Fall mehrerer Referenzkonfigurationen erweiterten Form der Davidsonkorrektur (8) addiert wird, um den Beitrag der durch höherer als zweifach Anregungen nicht erzeugten Konfigurationen abzuschätzen.

Unabhängig vom Näherungsgrad der Energie bezieht sich die CI-Wellenfunktion immer auf den Raum der selektierten Konfigurationen.

## II. 2.2 Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplungen

Für die störungstheoretische Behandlung der Spin-Bahn-Kopplungen werden die Matrixelemente des Spin-Bahn-Operators "$H_{so}$" zwischen den ungestörten MRD-CI Wellenfunktionen benötigt (9),wobei der Spin-Bahn-Operator aus der Breit-Pauli Formel (10,11) entnommen wird.

$$H_{so} = \sum_{\alpha} \sum_{i} \frac{e^2 \hbar}{8\pi\varepsilon_o m^2 c^2} \frac{Z_\alpha}{r_{i,\alpha}^3} \vec{s}_i ( \vec{r}_{i,\alpha} \times \vec{p}_i )$$

$$- \sum_{i \neq j} \frac{e^2 \hbar}{8\pi\varepsilon_o m^2 c^2} \frac{1}{r_{i,j}^3} ( \vec{r}_{i,j} \times \vec{p}_i ) ( \vec{s}_i + 2\vec{s}_j ) \quad \{11\}$$

Die $\alpha$ Summation läuft hierbei über alle Kerne und die i,j-Summationen über alle Elektronen, sodaß alle Ein- und Zweielektronen Terme expliziert bei der Berechnung der Matrixelemente berücksichtigt werden.
Die für die Berechnung der Spin-Bahn-Matrixelemente verwendeten Programme wurden von C. M. Marian, B. A. Heß und P. Chandra (12, 13, 14) geschrieben.
Der bei experimentellen Untersuchungen verwendete phänomenologische Spin-Bahn-Kopplungsoperator

$$H_{so} = A(r) \cdot \vec{L} \cdot \vec{S} \quad \{12\}$$

mit $\vec{L}$ und $\vec{S}$ als Gesamtbahndrehimpuls und Gesamtspin, wird in der vorliegenden Arbeit nur für Symmetrie-Betrachtungen, wie z.B. die Untersuchung von Auswahlregeln herangezogen.

## III. Ableitung der Wechselwirkungsoperatoren

In diesem Kapitel sollen nun kurz die theoretischen Hintergründe des Spin-Bahn-Kopplungsoperators und der Operatoren für elektronische Übergänge aufgezeigt werden.
Um die für die Darlegung der physikalischen Zusammenhänge notwendigen Gleichungen überschaubar zu halten, werden alle Betrachtungen am Beispiel des Einelektronensystems durchgeführt.
Bei der Beschreibung von Spinabhängigen Phänomenen ist nicht die Schrödinger-Gleichung, sondern die Dirac-Gleichung der geeignete Ansatzpunkt. Jedoch wurde bis heute noch keine vollrelativistische vierkomponentige Form der Dirac-Gleichung für ein N-Elektronen-System gefunden, bei der nicht die Lorenz-Invarianz verloren ging, dies führt zu einer Reihe von theoretischen Problemen bei der vollrelativistischen Beschreibung eines Moleküls.
Aus diesem Grund, und bedingt durch die vorhandenen nichtrelativistischen MRD-CI Programme, wurde in unserer Arbeitsgruppe der Weg über die Näherung der zweikomponentigen Wellenfunktion eingeschlagen, wobei der für n-Elektronen verallgemeinerte Breit-Operator (15) in der Pauli-Näherung (16) verwendet wird.
Zur Darstellung der Dirac-Gleichung in der Pauli-Näherung fanden Foldy und Wouthuysen (17) eine Transformation, welche die große und kleine Komponente der Dirac-Wellenfunktion in jede Ordnung von 1/m entkoppelt.

Für positive Energien (große Komponente) geben sie für das Einelektronensystem eine der Schrödinger-Gleichung analoge Wellengleichung an, die bis zur Ordnung $1/m^2$ entkoppelt ist:

$$H \; \Phi(r,t) = i \frac{\partial}{\partial t} \; \Phi(r,t) \qquad \{13\}$$

wobei der Hamilton-Operator in atomaren Einheiten lautet:

$$H = \{ V(r) + {}^1/_2 \, ( \vec{P} - \alpha \vec{A} )^2 - {}^\alpha/_2 \, \vec{\sigma} ( \vec{\nabla} \times \vec{A} )$$

$$+ \; \alpha^2/_4 \; \vec{\sigma} [ ( \vec{\nabla} V(r) + \alpha \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} ) \times ( \vec{P} - \alpha \vec{A} )]$$

$$- \; \alpha^2/_8 \; \vec{\nabla} ( \vec{\nabla} V(r) - \alpha \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \} \qquad \{14\}$$

mit

$\vec{P}$ = Elektronenimpuls

$V(r)$ = Potentielle Energie

$\vec{A}$ = $\vec{A}(\vec{r},t)$ Vektorpotential, das die externen Felder beschreibt

$\vec{\sigma}$ = $2\vec{S}$ = Elektronenspin

$\alpha$ = Feinstrukturkonstante

Die ersten beiden Summanden in Gl.14 entsprechen dem nichtrelativistischen Hamilton-Operator. Die übrigen Summanden enthalten die relativistischen Korrekturen der Ordnung $1/m^2$, wobei der dritte Summand die Wechselwirkung zwischen Elektronenspin und dem externen Magnetfeld ( $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ ) beschreibt.

Der vierte Summand beinhaltet mit dem Beitrag $\vec{\sigma}(\vec{\nabla}V(r) \times \vec{P})$ die Spin-Bahn-Kopplung, und der letzte Summand wird als Darwin-Term bezeichnet; er gibt die zusätzliche Wechselwirkungsenergie eines Elektrons mit einem Kern in S-Zuständen an.

Vernachlässigen wir den quadratischen Term in $\vec{A}$ und den Darwin-Term, und betrachten nur externe Magnetfelder (skalare Felder sind durch $\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ gegeben), so erhalten wir unter Coulomb-Eichung $(\vec{\nabla}\vec{A} = 0)$

$$H = H_o + H_{so} + H_{int.}(t) \qquad \{15\}$$

mit

$$H_o = {}^1/_2 \ \vec{P}^2 + V(r) \qquad \{16\}$$

$$H_{so} = \frac{\alpha^2}{4} \ \vec{\sigma} \ ( \ \vec{\nabla} \ V(r) \times \vec{P} \ ) \qquad \{17\}$$

$$H_{int.}(t) = - \alpha \vec{\Pi} \vec{A} - \frac{\alpha}{2} \vec{\sigma} \ ( \ \vec{\nabla} \times \vec{A} \ ) \qquad \{18\}$$

wobei im Wechselwirkungsoperator "$H_{int}$ (t)" der korrigierte Impuls "$\vec{\Pi}$" eingeführt wurde.

$$\vec{\Pi} = \{ \ \vec{P} + \frac{\alpha^2}{4} \ ( \ \vec{\sigma} \times \vec{\nabla}V(r) \ ) \ \} \qquad \{19\}$$

Der korrigierte Impuls $\vec{\Pi}$ (18) tritt hier im Gegensatz zu vielen Lehrbüchern (19, 2o) auf, da nach $1/m^2$ und nicht nach $v^2/c^2$ entwickelt wurde.

Die Form des Hamilton-Operators (Gl. 15) ermöglicht den im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Weg, d.h., die Betrachtung des spinverbotenen Überganges im Raum der stationären Spin-Bahn-gestörten Eigenfunktionen; hierbei wird der Wechselwirkungsoperator "$H_{int.}(t)$" als zeitabhängige Störung betrachtet.

Die zeitabhängige Störungstheorie liefert für die Wahrscheinlichkeit eines Überganges vom stationären Anfangszustand $| i >$ unter der Störung "$H_{int.}(t)$" in den stationären Endzustand $< f |$ (2o) die Relation :

$$P_{i \to f} = \left| i \int_{o}^{t} e^{i(E_f - E_i)t'} < f | \; H_{int.}(t) \; | i > dt' \right|^2 \quad \{20\}$$

Um die Integration über die Zeit auszuführen, benötigen wir eine nähere Beschreibung des Vektorpotentials.Das Strahlungsfeld der spontanen Emission eines Photons soll hier durch einen von der Quantenelektrodynamik motivierten Ansatz beschrieben werden (2o).

$$\vec{A}(\vec{r},t) = \vec{A}_o^{\,*}(\vec{r}) \cdot e^{\,i\omega t} \quad \{21\}$$

$$\text{mit :} \quad \vec{A}_o(\vec{r}) = \vec{e}\, A_o\, e^{\,-i\vec{k}\vec{r}}$$

Die Amplitude "$A_o$" erhalten wir aus der Überlegung, daß die vom emittierten Photon getragene Energie $E=\hbar\omega$ im elektromagnetischen Feld steht, welches einen Kasten vom Volumen "V" ausfüllt.

Dann gilt;

$$\vec{A}(\vec{r},t) = \left(\frac{2\pi}{\omega V \alpha^2}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)\right) \cdot \vec{e} \qquad \{22\}$$

$$\vec{B}(\vec{r},t) = \vec{\nabla} \times \vec{A} = -i \left(\frac{2\pi}{\omega V \alpha^2}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)\right) \cdot (\vec{k} \times \vec{e}) \qquad \{23\}$$

wobei $\vec{e}$ die Polarisationsrichtung

und $\vec{k}$ den Wellenzahlvektor beschreibt.

Setzen wir das Vektorpotential in den Wechselwirkungsoperator von Gl. 18 ein, so kann der zeitabhängige Beitrag abgespalten,

$$H_{int.}(t) = H_{int.} \cdot e^{i\omega t}$$

und die Integration über die Zeit ausgeführt werden.

Als Ergebnis erhält man eine "$\delta$"-Funktion, welche die Energieerhaltung beschreibt.

$$\left| \int_0^t \exp\left(i(E_f - E_i + \omega)t'\right) dt' \right|^2 = 2\pi t \cdot \delta(E_f - E_i + \omega)$$

wobei : $\omega = \Delta E = E_i - E_f$

Für die Wahrscheinlichkeit eines Überganges pro Zeiteinheit gilt dann:

$$\Gamma_{i\to f} = \frac{P_{i\to f}}{t} = \frac{4\pi^2}{\Delta E V} \cdot \left| \langle f \mid H_{int.} \mid i \rangle \right|^2 \qquad \{24\}$$

Gehen wir über die übliche elektrische Dipolnäherung hinaus, um die magnetischen Dipol- und elektrischen Quadrupol-Übergänge in die Betrachtung mit einzuschließen, so dürfen wir die Taylor-Reihenentwicklung des ortsabhängigen Anteils im Vektorpotential nicht nach dem ersten Glied (el.Dipolnäherung), sondern erst nach dem zweiten Glied abbrechen.

$$e^{-i\vec{k}\vec{r}} = 1 - i\vec{k}\vec{r}$$

Für den zeitunabhängigen Wechselwirkungs-Operator folgt dann:

$$H_{int.} = \vec{\Pi}\vec{e} - ie\vec{\Pi}\vec{r}\vec{k} - \frac{i}{2}\vec{\sigma}(\vec{k} \times \vec{e})$$

Wird der mittlere Summand in einen antisymmetrischen und symmetrischen Operator aufgespalten,:

$$\vec{e}\,\vec{\Pi}\,\vec{r}\,\vec{k} = \frac{1}{2}\vec{e}\,(\vec{\Pi}\,\vec{r} - \vec{r}\,\vec{\Pi})\,\vec{k} + \frac{1}{2}\vec{e}\,(\vec{\Pi}\,\vec{r} + \vec{r}\,\vec{\Pi})\,\vec{k}$$

$$\text{mit } \frac{1}{2}\vec{e}\,(\vec{\Pi}\,\vec{r} - \vec{r}\,\vec{\Pi})\,\vec{k} = \frac{1}{2}(\vec{k} \times \vec{e}) \cdot (\vec{r} \times \vec{\Pi})$$

so folgt für den Wechselwirkungs-Operator:

$$H_{int} = \vec{\Pi}\vec{e} + \frac{i}{2}\{(\vec{r} \times \vec{\Pi}) + \vec{\sigma}\} \cdot (\vec{k} \times \vec{e}) + \frac{i}{2}\vec{e}\,(\vec{\Pi}\,\vec{r} + \vec{r}\,\vec{\Pi})\,\vec{k} \qquad \{25\}$$

Hierbei ist der erste Summand der Operator für elektrische Dipolübergänge in der Impulsdarstellung, der zweite Summand der Operator für magnetische Dipolübergänge, und der letzte Summand bewirkt die elektrischen Quadrupol-Übergänge.

Betrachten wir an dieser Stelle den magnetischen Dipoloperator etwas näher, so folgt:

$$\left(\vec{r} \times \vec{\Pi}\right) + \vec{\sigma} = \vec{L} + 2\vec{S} \qquad \{26\}$$

Der magnetische Dipoloperator setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, wobei der erste Summand die Wechselwirkung des Magnetfeldes der Strahlung mit dem Bahndrehimpuls und der zweite Summand die Wechselwirkung mit dem Elektronenspin beschreibt. Diesen Operator erhält man auch, wenn man das magnetische Gesamtmoment eines Elektrons mit Bahndrehimpuls und Spinbewegung aufschreibt:

$$\vec{M} = \vec{M}_L + \vec{M}_S = \vec{L} + g_s \vec{S}$$

mit $g_s = 2.0024$

Bei einigen Literaturstellen (21) wird der Spinbeitrag nicht berücksichtigt, jedoch wird die spätere Berechnung der Übergänge im $O_2$ und $S_2$ Molekül zeigen, daß gerade dieser Spinterm den größten Beitrag zur Entvölkerung des $b\,^1\Sigma^+_g$ Zustandes liefert.

Der nächste Schritt besteht aus der Transformation des Übergangsoperators (Gl. 25) auf die Dipollängen-Darstellung "R". Hierzu wird üblicherweise die Kommutator-Relation zwischen $H_o$ und $\vec{r}$ benutzt:

$$\left| H_o , \vec{r} \right| = i \vec{P}$$

In diesem speziellen Fall, bei dem die Spin-Bahn-Kopplung im Hamilton Operator mit berücksichtigt wird, gilt analog: (18)

$$| H_o + H_{so} , \vec{r} | = i \vec{\Pi} \qquad \{27\}$$

Setzt man nun die Kommutator-Relation in den Übergangsoperator (Gl. 25) ein und bildet den Erwartungswert zwischen dem Anfangs- und Endzustand ($|i\rangle$ , $|f\rangle$), dann folgt für die Übergangswahrscheinlichkeit (Gl. 24):

$$\Gamma_{i\to f} = \frac{4\pi^2 \Delta E}{V} |\{\langle f| \vec{\vec{e}}\vec{\vec{r}} \,| i\rangle + \frac{\alpha}{2} \langle f | ( \vec{L} + 2\vec{S} )( \vec{k} \times \vec{e} ) | i\rangle + \frac{\Delta E\, \alpha}{2} \langle f | \vec{e}( \vec{r}\vec{r} ) \vec{k} | i\rangle\} |^2 \qquad \{28\}$$

wobei die Beziehungen $\Delta E = E_f - E_i$ und $\vec{k} \equiv |\vec{k}| \vec{\kappa} = \alpha \Delta E \vec{k}$ benutzt wurden. Weiterhin sei bemerkt, daß die Zustände $|i\rangle$ und $|f\rangle$ als die Eigenfunktionen von $H_o + H_{so}$ zu den Energien $E_i$ und $E_f$ definiert waren. Die bisherige Betrachtung beinhaltet noch die Annahme, daß das Strahlungsfeld nur aus einem einzigen Mod besteht, d.h., es liegt eine reine monochromatische Welle vor. Diese Voraussetzung ist nicht sinnvoll und es ist besser, eine Verteilung der Moden anzusetzen.

Hierzu ersetzt man die $\delta$-Funktion der Energieerhaltung durch eine entsprechende Verteilungsfunktion.

Für ein Strahlungsfeld in einem Würfel ist die Anzahl der Moden pro Einheitsenergie-Interval gegeben als:

$$\frac{d\,N}{d\Delta E} = \frac{v\,(\Delta E)^2}{4\pi^3}\,\alpha^3\,d\Omega \qquad \{29\}$$

Dann folgt für die spontane Emission eines Photons (mit der Ausbreitungsrichtung $\vec{k}$ der Polarisation $\vec{e}$ und der Energie $\Delta E$ ) in das Raumwinkelelement $d\Omega$ pro Zeiteinheit die Wahrscheinlichkeit:

$$d\Gamma_{i\to f} = \frac{(\Delta E)^3\alpha^3}{2\pi}\,|\,\langle f\,|\,H_{int}\,|\,i\rangle\,|^2\,d\Omega \qquad \{30\}$$

Über die unabhängigen Polarisationsfreiheitsgrade ist nun zu summieren, und über den Raumwinkel zu integrieren (22). Aus der Übergangswahrscheinlichkeit (Gl. 28) folgt somit letztendlich in atomaren Einheiten:

$$\Gamma_{i\to f} = \frac{4}{3}\,\alpha^3\,\Delta E^3\,\{\,|\,\langle f\,|\,\vec{r}\,|\,i\rangle\,|^2 + \frac{\alpha^2}{4}\,|\,\langle f\,|\,\vec{L}+2\vec{S}\,|\,i\rangle\,|^2 + \frac{\Delta E^2\alpha^2}{4}\,|\,\langle f\,|\,\vec{r}\,\vec{r}\,|\,i\rangle\,|^2\,\} \qquad \{31\}$$

Der erste Summand beschreibt die elektrischen Dipolübergänge, der zweite Summand die magnetischen Dipolübergänge und der letzte die elektrischen Quadrupolübergänge. In den üblichen Einheiten $\Delta E$ in $cm^{-1}$ , $\Gamma$ in $sec^{-1}$ und

Übergangsmatrixelemente in A.U.
erhält man für die Vorfaktoren: (23,24)

$$\Gamma = 2.0261 \cdot 10^{-6} \quad \Delta E^3 \; | \; \langle f \; | \; \vec{r} \; | \; i \rangle \; |^2$$

$$+ \; 2.6973 \cdot 10^{-11} \quad \Delta E^3 \; | \; \langle f \; | \; \vec{L} + 2\vec{S} \; | \; i \rangle \; |^2$$

$$+ \; 1.6798 \cdot 10^{-22} \quad \Delta E^5 \; | \; \langle f \; | \; \vec{r}\,\vec{r} \; | \; i \rangle \; |^2 \qquad \{32\}$$

An dem Verhältnis der Vorfaktoren zueinander (Gl. 31) erkennt man, daß die magnetischen Dipolübergänge eine um den Faktor $\alpha^2/_4 = 1.3 \cdot 10^{-5}$ und die elektrischen Quadrupolübergänge eine um den Faktor $\alpha^2/_4 \cdot \Delta E^2 = 1.3 \cdot 10^{-5} \Delta E^2$ kleinere Übergangswahrscheinlichkeit als die elektrischen Dipolübergänge besitzen.

Die im vorhergehenden Kapitel aufgeführten Auswahlregeln können an dieser Stelle begründet werden.

Allgemein ist ein Übergang dann erlaubt, wenn das entsprechende Matrixelement nicht verschwindet. Die Übergangsoperatoren werden als Tensoroperatoren geschrieben, wobei der Quadrupoloperator ein Tensoroperator zweiter Stufe, und die Dipoloperatoren Tensoroperatoren erster Stufe sind (24):

$$T^{(1)} = ( T^{(1)}_{+1}, T^{(1)}_{o}, T^{(1)}_{-1} ) \qquad \{33\}$$

mit :
$$T^{(1)}_{\pm 1} = \mp \, {}^1/_{\sqrt{2}} \; ( T_x \pm i T_y )$$
$$T^{(1)}_{o} = T_z$$

$$T^{(2)} = ( T^{(2)}_{+2}, T^{(2)}_{+1}, T^{(2)}_{o}, T^{(2)}_{-1}, T^{(2)}_{-2} ) \qquad \{34\}$$

mit :
$$T^{(2)}_{\pm 2} = {}^1/_2 \; \{ ( T_x^2 - T_y^2 ) \pm i ( T_x T_y + T_y T_x ) \}$$
$$T^{(2)}_{\pm 1} = {}^1/_2 \; \{ ( T_x T_z + T_z T_x ) \pm i \; ( T_y T_z + T_z T_y ) \}$$
$$T^{(2)}_{o} = {}^1/_{\sqrt{6}} \; ( 2T_z^2 - T_x^2 - T_y^2 )$$

Dann gilt unter Anwendung des Wigner-Eckart Theorems für die elektrischen Dipolübergangs-Matrixelemente:

J = Drehimpulsquantenzahl

M = Projektion des Drehimpulses auf die Kernverbindungsachse

$$< \gamma,J,M \mid R_q^{(1)} \mid \gamma;J;M' > = (-1)^{J-m} \cdot \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix}$$

$$\cdot < \gamma J \mid R^{(1)} \mid \gamma' J' > \qquad \{35\}$$

Die Symmetrie-Eigenschaften des 3j-Symbols beschreiben die Auswahlregeln:

$$\Delta J = J' - J = 0 , \pm 1 \quad ; \quad J = 0 \not\leftrightarrow J = 0$$

und

$$-M + q + M' = 0 \implies \Delta M = 0 , \pm 1$$

Da der elektrische Dipoloperator nicht von Spin abhängt, folgt in der ungekoppelten Näherung, in welcher Elektronenspin und Bahndrehimpuls nicht wechselwirken, und die Zustände als Produkt von Ortsfunktion "$\phi$" und Spinfunktion "$\chi$" darstellbar sind, aus der $\Delta M$ Auswahlregel:

für die Bahndrehimpulsprojektion $\Delta\Lambda = 0 , \pm 1$

und für den Spin $\Delta S=0$ und $\Delta\Sigma = 0$

Der magnetische Dipoloperator setzt sich aus Bahndrehimpuls und Spin zusammen, sodaß in der ungekoppelten Näherung gilt:

$$< \phi \mid < \chi \mid \vec{L} + 2\vec{S} \mid \phi' > \mid \chi' >$$

$$= < \phi \mid \vec{L} \mid \phi' > < \chi \mid \chi' >$$

$$+ \; 2 < \phi \mid \phi' > < \chi \mid \vec{S} \mid \chi' > \qquad \{36\}$$

Für den Bahndrehimpuls-Beitrag gelten die gleichen Auswahlregeln bezüglich $\Lambda$,S und $\Sigma$, wie bei den elektrischen Dipol-Übergängen.Bei den Übergängen, welche über den Spinoperator ablaufen, müssen die Ortsfunktionen gleich sein ( $\phi = \phi'$ ), somit kann der Spinoperator nur innerhalb der Spin-Unterniveau's eines Zustandes wirken. Für die Spinprojektion gilt dann:

$$\Delta\Sigma = 0 \ , \pm 1$$

Die elektrischen Quadrupol-Übergänge unterscheiden sich von den vorhergehenden dadurch, daß hier ein Tensoroperator zweiter Stufe wirkt und es gilt:

$$\langle \gamma, J, M \mid Q^{(2)} \mid \gamma' J' M' \rangle = \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle \gamma, J \mid Q^{(2)} \mid \gamma' J' \rangle \qquad \{37\}$$

Aus den Symmetrie-Eigenschaften des 3j-Symbols folgen dann die Auswahlregeln:

$$\Delta J = 0 \ , \pm 1 \ , \ \pm 2 \quad ; \quad J + J' \geq 2$$

und in der ungekoppelten Näherung:

$$\Delta\Lambda = 0 \ , \pm 1 \ , \pm 2$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta\Sigma = 0$$

Aus den Gleichungen 32 und 34 ergibt sich für die fünf verschiedenen Komponenten des Quadrupolüberganges in der kartesischen Darstellung: (23, 24)

$$\text{el.Quad.} = 1.6798 \cdot 10^{-22} \cdot \Delta E^5 \cdot \qquad \{38\}$$

$$\{ |\langle f| \, {}^1/_{\sqrt{6}} (2Z^2 - X^2 - Y^2) | \, i\rangle|^2 + |\langle f| \sqrt{2}XZ| \, i\rangle|^2$$

$$+ |\langle f| \sqrt{2}YZ| \, i\rangle|^2 + |\langle f| \sqrt{2}XY| \, i\rangle|^2 + |\langle f| \, {}^1/_{2} (X^2 - Y^2) | i\rangle|^2 \}$$

wobei der erste Summand bei den $\Delta\Lambda=0$ Übergängen, der xz und yz Beitrag bei den $\Delta\Lambda= \pm 1$ Übergängen, und der xy, sowie $x^2 - y^2$ Term bei $\Delta\Lambda= \pm 2$ Übergängen auftritt.

Am Ende dieser theoretischen Betrachtung möchte ich die drei wichtigsten Punkte noch einmal herausgreifen und näher diskutieren.

i) Als grundlegende Voraussetzung wurde angenommen, daß sich das relativistische Problem in der zweikomponentigen Pauli-Näherung beschreiben läßt. Diese Annahme ist bei dieser Arbeit aus folgendem Grund gerechtfertigt: Bei einem Atom oder Molekül besitzen die Elektronen in den untersten Schalen dicht am Kern die größten Geschwindigkeiten und benötigen bei großen Kernladungen eine relativistische Beschreibung.
Im vorliegenden Falle sind zum einen die Kernladungen nicht so groß, daß die untersten Elektronen relativistisch werden, und zum anderen sind an den hier untersuchten spinverbotenen Übergängen im wesentlichen nur die viel langsameren Valenzelektronen beteiligt, für die die relativistischen Effekte nur kleine Störungen sind.

ii) Der zweite Punkt betrachtet die Konvergenz der Spin-Bahn gestörten $\Omega$ Eigenwertfunktionen im Raum der ungekoppelten Lösungen.
Diese Frage tritt auf, da die Spin-Bahn gestörten Eigenfunktionen störungstheoretisch im Raum der ungekoppelten Lösungen entwickelt werden und die spinverbotenen Über-

gänge als Entwicklung von spinerlaubten Übergängen zwischen den ungekoppelten Lösungen dargestellt werden. Damit ist nicht die generelle Frage gemeint, ob z.B. die Störungsreihen für alle Kernladungszahlen konvergieren, dies gehört zum ersten Punkt, sondern die Frage: kann man die Störungsreihen (Gl.1o) nach wenigen Gliedern abbrechen.

Hierzu ist es nützlich, die Entwicklungskoeffizienten, welche die Form

$$c_{ab} = \frac{< a \mid H_{so} \mid b >}{E_b - E_a}$$

haben, zu betrachten.

Diese Entwicklungskoeffizienten werden von zwei Faktoren bestimmt. Aufgrund des Energienenners kann man bei einer bestimmten Anregungsenergie eine Grenze legen, ab welcher alle höheren Zustände einen vernachlässigbaren Beitrag liefern. Aber auch das Spin-Bahn-Matrixelement schränkt die Länge der Störentwicklungen ein. Das Matrixelement wird als Erwartungswert zwischen CI-Wellenfunktionen berechnet.

Eine CI-Wellenfunktion besteht im allgemeinen aus einer oder mehreren Determinanten mit großen Koeffizienten und sehr vielen Determinanten mit kleinen Koeffizienten. Unterscheiden sich die führenden Slaterdeterminanten nur in einem Spinorbital, dann ist im allgemeinen ein großes Spin-Bahn-Kopplungselement zu erwarten, dessen absolute Größe vom Molekül abhängt.

Unterscheiden sie sich in zwei Spinorbitalen, dann wird das Kopplungselement um eine Zehnerpotenz kleiner; und

wenn sie sich in drei und mehr Spinorbitalen unterscheiden, gibt es zwischen diesen Determinanten keine Kopplung (9).

Diese Überlegungen zeigen, daß es in den überwiegenden Fällen genügen wird, in den störungstheoretischen Entwicklungen der Spin-Bahn gestörten Eigenfunktionen nur die Zustände zu berücksichtigen, welche energetisch benachbart sind, und sich durch eine Einfachanregung bezüglich des zu störenden Zustandes ergeben.

iii) Der dritte Punkt behandelt die nicht triviale Frage, ob die Dipollängen- und Dipolgeschwindigkeits-Darstellung äquivalent sind.

Betrachtet man einen spinverbotenen Übergang, welcher nicht noch zusätzlich symmetrieverboten ist, so sind in diesem Fall nur die elektrischen Dipolübergänge von Bedeutung. Das Problem tritt auf, wenn die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld als $\vec{A}(\vec{r},t)\vec{P}$ und nicht, wie in Gleichung 18 als $\vec{A}(\vec{r},t)\ \vec{\Pi}$ angesetzt wird (25).

Da im molekularen Hamilten-Operator die Spin-Bahn-Kopplung "$H_{SO}$" berücksichtigt werden muß, kann man nicht in der üblichen Weise von der Dipolgeschwindigkeits-Darstellung $\langle f \mid \vec{P} \mid i \rangle$ auf die Dipollängen-Darstellung $\langle f \mid \vec{R} \mid i \rangle$ transformieren, denn der Kommulator $|H_{SO}, \vec{R}|$ verschwindet nicht. Als Folgerung wäre die Darstellung des spinverbotenen Überganges

$b\ ^1\Sigma^+ \longrightarrow X\ ^3\Sigma^-_{m_s=0}$ im SO Molekül (sh. Kapitel VI3,1)

nicht als die Differenz der Dipolmomente des Singulett- und Triplett-Zustandes möglich.

Diese Folgerung ergibt sich dadurch, daß die Transformation auf die Dipollängen-Darstellung nicht bei den Spin-Bahn gestörten Eigenfunktionen, sondern nur bei den $H_o$-Eigenfunktionen durchgeführt werden darf.
Das bedeutet: der spinverbotene Übergang muß zuerst als Entwicklung von spinerlaubten Übergängen in der Dipolgeschwindigkeits-Form dargestellt werden, und dann darf man erst diese spinerlaubten Übergänge auf die Dipollängen-Form transformieren. Aber gerade bei den Übergängen, welche die Symmetrie Diagonalterme $\langle a|\vec{R}|a\rangle$ erlaubt, enthält die Entwicklung in der Dipolgeschwindigkeits-Form keine Diagonalterme $\langle a|\vec{P}|a\rangle$ ( $\langle a|$ Eigenwert von $H_o$).
Diese Überlegungen zeigen, daß die Wechselwirkung nicht als $\vec{A}\,\vec{P}$ angesetzt werden darf, denn in diesem Falle sind beide Darstellungen nicht äquivalent.
Der richtige Ansatz ist die Verwendung des korrigierten Impulses $\vec{\Pi}$ (18), wie in Gleichung 19.

$$\vec{\Pi} = \{ \vec{P} + \frac{\alpha^2}{4}[\vec{\sigma} \times \vec{\nabla} V(r)] \}$$

und $$\vec{\Pi}\,\vec{A} = \vec{P}\,\vec{A} + \frac{\alpha^2}{4}[\vec{\sigma} \times \vec{\nabla} V(r)]\,\vec{A}$$

Zum einen gilt $[H_o + H_{so}, \vec{R}] = i\vec{\Pi}$, sodaß man auch bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung auf die Dipollängen-Form transformieren darf, und dieser Schritt unabhängig vom Grad der Näherung ist. Zum anderen liefern beide Darstellungen die gleichen Ergebnisse.
In der Dipolgeschwindigkeits-Form treten zwei Beiträge auf, ein direkter und ein indirekter Beitrag. Der indirekte Beitrag wird von den Spin-Bahn-Beimischungen im

Singulett- und Triplett-Zustand, und der direkte Beitrag wird von der Korrektur zur $\vec{P}\vec{A}$ Form der Wechselwirkung erbracht.
Von G.W.F. Drake (26) wurde am Beispiel der spinverbotenen Übergänge zwischen Orto- und Parahelium gezeigt, daß beide Darstellungen die gleichen Ergebnisse liefern, wobei in der Dipolgeschwindigkeits-Darstellung der direkte und der indirekte Beitrag berechnet werden muß, und in der Dipollängen-Form beide Anteile automatisch beinhaltet sind.

Als Abschluß dieses Kapitels sei noch bemerkt, daß die Verallgemeinerung für den Fall mehrerer Elektronen (27) keine prinzipiell unterschiedlichen Aussagen liefert, sondern es werden nur der Spin-Bahn-Operator und die Übergangsmatrixelemente gegen die entsprechenden Mehrelektronen-Formulierungen ausgetauscht.

# IV. Test der Methode am $O_2$, $S_2$ und SO-Molekül

## IV. 1. Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten für die spontane Emission aus dem $a\,^1\Delta_g$ und $b\,^1\Sigma^+_g$ Zustand im $O_2$

Der molekulare Sauerstoff besitzt im Grundzustand die elektronische Konfiguration $..\pi_g^2$, welche den $X^3\Sigma_g^-$ Grundzustand und den bei der experimentellen Anregungsenergie $T_e = 7918\,cm^{-1}$ 28) liegenden $a^1\Delta_g$ Zustand, sowie den bei der experimentellen Anregungsenergie $T_e = 13195\,cm^{-1}$ (28) liegenden $b^1\Sigma^+_g$ Zustand bildet.

Für den molekularen Sauerstoff sind die spinverbotenen Übergänge zwischen den angeregten Singulett-Zuständen und dem Triplett-Grundzustand in Absorbtion und Emission beobachtet worden. Die experimentellen Daten liefern für ein freies $O_2$ Molekül eine Strahlungslebensdauer von 12 sec. für den $b^1\Sigma^+_g$ (29) und von 3900 sec. = 65 min. für den $a^1\Delta_g$ (29) Zustand. Betrachtet man zum Vergleich die Größenordnung der Lebensdauer von erlaubten elektrischen Dipolübergängen in Molekülen mit ca. $10^{-7}$ sec., so besitzt der Singulett-Sauerstoff eine um 8 bis 10 Zehnerpotenzen längere Lebensdauer. Diese ungewöhnlich lange Lebensdauer ist mit dem doppelten Verbot der Übergänge verbunden; sie sind nicht nur spinverboten, sondern zusätzlich noch elektrisch-Dipol-verboten.

Weiterhin ist im $O_2$ auch der als "Noxon Band" bezeichnete elektrische Quadrupol-Übergang zwischen $b^1\Sigma^+_g \longrightarrow a^1\Delta_g$ experimentell beobachtet worden (3o). Die aus den experimentellen Daten ermittelte Lebensdauer beträgt 400 sec.
Für die Berechnung der Lebensdauern sind alle Übergänge, welche die Singulett-Zustände entvölkern, zu bestimmen. Die fünf verschiedenen Übergänge zwischen den $\Omega$ Eigenwertkomponenten der drei Zustände sind in Abbildung Nr. 1 dargestellt.
Da keine gleichen $\Omega$ Eigenwert-Komponenten entartet liegen, kann die Störungsrechnung für nicht entartete Zustände angewendet werden.
Die gestörte Wellenfunktion hat in erster Ordnung die allgemeine Form:

$$|\phi_m> = |\phi_m> + \sum_{k \neq m} \frac{<\phi_k| H_{so} |\psi_m>}{\varepsilon_m - \varepsilon_k} |\phi_k> \qquad \{39\}$$

wobei bedingt durch die Spin-Bahn-Auswahlregeln - die Summe über alle g-Zustände - welche die gleiche $\Omega$ Quantenzahl wie $\phi_m$ besitzen, läuft.
Bei der praktischen Berechnung wird, entsprechend den Überlegungen im vorhergehenden Kapitel, in den Summen nur der energetisch tiefste Valenzzustand berücksichtigt.
Die gestörten $\Omega$ Eigenwert-Komponenten des $b^1\Sigma^+_g$, $a^1\Delta_g$ und $X^3\Sigma^-_g$ Zustandes sind auf der rechten Seite von Abbildung Nr. 1 gezeigt. Die für die genäherte Störungsentwicklung benötigten Zustände wurden am Gleichgewichtsabstand ($R_o$=2.28a.u.) des Grundzustandes mit dem MRD-CI-Verfahren berechnet, wobei als Atomorbital-Basis die (10s,6p)Huzinaga-Basis (31) in der (5s,4p) Dunning-Kontraktion (32) verwendet wurde.

Als Molekülorbital-Basis wurden die SCF - MO's des Grundzustandes verwendet. Mit diesen CI-Wellenfunktionen wurden nur die benötigten Spin-Bahn-Matrixelemente berechnet. Für die Anregungsenergien und die elektronischen Übergangsmomente sind alle Zustände noch einmal mit einem erweiterten Basissatz berechnet worden. Der erweiterte Basissatz besteht aus dem gleichen (10s, 6p / 5s, 4p) Basissatz, mit einer zusätzlichen d-Polarisationsfunktion ($\alpha(d) = 1.33$) an jedem Sauerstoff-Atom und je einer s, p, d -Rydbergfunktion ( $\alpha(s) = 0.032$, $\alpha(P) = 0.028$, $\alpha(d) = 0.015$) in der Bindungsmitte.

Die Spin-Bahn-Matrixelemente wurden mit einem kleineren Basissatz berechnet, weil zum einen bei den Spin-BahnMatrixelementen der technische Aufwand mit der Anzahl der Basisfunktionen sehr ansteigt, und zum anderen die Spin-Bahn-Matrixelemente kaum von der Atomorbitalbasis abhängen (33,9). Dies erklärt sich vereinfacht dadurch, daß für die Spin-Bahn-Kopplungen der Bahndrehimpuls, d.h., der Orbitalradius und der Impuls der betreffenden Elektronen gut beschrieben werden muß.

Jedoch für elektronische Übergangs-Matrixelemente benötigt man eine gute Beschreibung der Ladungsverteilung in den entsprechenden Zuständen, sodaß hierfür der erweiterte Basissatz benutzt wird.

Die Ergebnisse und die technischen Einzelheiten der mit dem kleinen (34 kontrahierte Funktionen), und dem erweiterten Basissatz, (56 kontrahierte Funktionen) durchgeführten CI-Berechnungen sind in Tabelle Nr. 2 zusammengestellt.

In Tabelle Nr. 3 sind die berechneten Spin-Bahn-Matrixelemente und in Tabelle Nr. 4 die berechneten Übergangsmatrixelemente aufgeführt.

Hierzu ist noch zu bemerken, daß die CI-Programme, um entartete Irreduzible-Darstellungen zu vermeiden, immer die abel'schen Untergruppen "$D_{2h}$ bzw. $C_{2v}$" verwenden.

Die auf den linken Seiten von Tabelle Nr. 3 u. 4 angegebenen Werte beziehen sich auf die kartesischen $D_{2h}$ Komponenten.

( $\Sigma^{\pm}_g$, $\Pi_{gx}$, $\Pi_{gy}$, $\Delta_g(A_g)$, $\Delta_g(B_{1g})$ u.s.w. )

Die Transformation auf die Bahndrehimpuls-Eigenzustände

( $\Sigma^{\pm}_g$, $\Pi^{\pm 1}_g$, $\Delta^{\pm 2}_g$ u.s.w. )

wird in dem nachfolgenden Kapitel erläutert.

Hier sei nur gesagt, daß alle transformierten Spin-Bahn- und Übergangsmomente reell sind, obwohl die kartesischen Erwartungswerte des Bahndrehimpulses wegen $\vec{L} = -i\hbar\,(\vec{r} \times \vec{\nabla})$ imaginär sind. (34)

Die transformierten Werte der Spin-Bahn- und Übergangsmomente sind in Tabelle Nr. 3 und 4 auf den rechten Seiten aufgetragen.

Die Entwicklungskoeffizienten der gestörten Wellenfunktionen ( $a_i$, $b_j$, $c_k$, $d_l$, $e_m$, $f_n$ ) aus Abbildung Nr. 1 berechnen sich aus den Spin-Bahn-Matrixelementen und den zugehörigen Energiedifferenzen, wobei für den $a\,^1\Delta_g$ und $b\,^1\Sigma^+_g$ die experimentellen, und für $^1\Pi_g$ und $^3\Pi_g$ die berechneten Full-CI-Anregungsenergien verwendet wurden.

Die berechneten Koeffizienten sind in Tabelle Nr. 5 zusammengestellt.

## IV. 1.1 Auswertung der spinverbotenen $O_2$ - Übergänge

Wie bereits zuvor beschrieben, werden die spinverbotenen Übergänge zwischen den gestörten $\Omega$ -Eigenwert-Komponenten als Entwicklung von spinerlaubten Übergängen, die den Auswahlregeln aus Tabelle Nr. 1 genügen, dargestellt.
Der erste Übergang $b^1\Sigma^+_g \longrightarrow X^3\Sigma^-_g$ $m_s=0$ setzt sich, wie in Abbildung Nr. 2 dargestellt, aus der Differenz der elektrischen Quadrupolmomente des $X^3\Sigma^-_g$ und $b^1\Sigma^+_g$ Zustandes, multipliziert mit dem Spin-Bahn-Entwicklungskoeffizienten $a_1$ ($|a_1| = |f_1|$) zusammen.
Mit den berechneten Zahlenwerten ergibt sich ein Übergangsmoment "$\mu_1$" von:

$$\mu_1 = a_1\{ Q(^3\Sigma^-_g) - Q(^1\Sigma^+_g) \} = 0.00151 \text{ a.u.}$$

mit : $Q(\Phi) = \langle \Phi | {}^1/_6 (2Z^2 - X^2 - Y^2) | \Phi \rangle$

eine Übergangswahrscheinlichkeit "$\Gamma_1$" von:

$$\Gamma_1 = N \cdot |\mu|^2 = 1.6798 \cdot 10^{-22} \cdot (\Delta E)^5 \cdot |\mu|^2$$
$$= 1.55 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$$

mit $\Delta E = 13195 \text{ cm}^{-1}$

und eine Lebensdauer "$\tau_1$" von:

$$\tau_1 = {}^1/_{\Gamma_1} = 6.5 \cdot 10^6 \text{ sec} .$$

Der Vergleich mit der experimentellen Lebensdauer von 12 sec. zeigt, daß dieser Übergang nicht entscheidend zur Entvölkerung des $b^1\Sigma^+_g$ Zustandes beiträgt.

Der in Abbildung Nr. 3 dargestellte zweite Übergang $b^1\Sigma^+_g \longrightarrow X^3\Sigma^-_g\ m_s=\pm 1$ liefert den entscheidenden Beitrag. Die Analyse zeigt, daß sich das Übergangsmoment aus drei Anteilen zusammensetzt.

$$\mu_2 = b_2 \cdot \langle {}^1\Sigma^+_g \mid L_- \mid {}^1\Pi^{+1}_g \rangle$$
$$+ f_2 \cdot \langle {}^3\Pi^{-1}_g m_s=1 \mid L_- \mid {}^3\Sigma^-_g\ m_s=1 \rangle$$
$$+ f_1 \cdot \langle {}^3\Sigma^-_g\ m_s=0 \mid 2S_- \mid {}^3\Sigma^-_g\ m_s=+1 \rangle$$

Entsprechend erhält man mit dem $L_+$ und $S_+$ Operator die analogen Terme in die $m_s=-1$ Komponente des Grundzustandes.
Der numerische Wert des Spinoperator-Integrals berechnet sich aus:

$$2 \langle j',m' \mid J_\pm \mid j,m \rangle = 2\left\{ \mp\sqrt{\frac{1}{2}\{j(j+1)-(m\pm 1)m\}}\ \delta_{j,j'}\ \delta_{m,m\pm 1} \right\}$$

$$2 \langle s'=1,m'_s=0 \mid S_- \mid s=1,m_s=1 \rangle = 2 \qquad \{40\}$$

mit den übrigen Zahlenwerten folgt:

$$\mu_2 = 0.02632 \text{ a.u.}$$

Aufgrund der doppelten Entartung des Endniveaus gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$\Gamma_2 = 2 \cdot 2.6973 \cdot 10^{-11} \cdot (13195)^3 \cdot |\mu_2|^2 = 0.0858 \text{ sec}^{-1}$$

und für die Lebensdauer:

$$\tau_2 = 11.65 \text{ sec.}$$

Würde man den Beitrag des Spinoperators hier vernachlässigen, so erhöhte sich die Lebensdauer auf ca. 40 000 sec., oder umgekehrt: berücksichtigt man nur den Spinbeitrag, so beträgt die Lebensdauer 11,25 sec.
Diese Überlegungen zeigen, daß der für die Lebensdauer des

$b^1\Sigma^+_g$ Zustandes entscheidende Übergang seinerseits fast ausschließlich durch den Spinumkehr-Mechanismus im Grundzustand bestimmt wird.

Der in Abbildung Nr. 4 gezeigte dritte und letzte Übergang, aus dem $b^1\Sigma^+_g$ zum $a^1\Delta_g$ Zustand, ist durch einen spinerlaubten elektrischen Quadrupol-Übergang gegeben. Dieser liefert keinen entscheidenden Beitrag zur Lebensdauer des $b^1\Sigma^+_g$ Zustandes.

Die berechneten Werte sind:

$$\mu_3 = \langle {}^1\Sigma^+_g \mid Q_{\mp 2} \mid {}^1\Delta_g^{\pm 2} \rangle$$

$$= 1.0049 \text{ a.u.}$$

$$\Gamma_3 = 2 \cdot 1.6798 \cdot 10^{-22} \cdot (13195-7918)^5 \cdot \mid \mu_3 \mid^2 = 0.00138 \ \frac{1}{\text{sec}}$$

$$\tau_3 = 720 \text{ sec}$$

Der in Abbildung Nr. 5 gezeigte Übergang $a^1\Delta_g \longrightarrow X^3\Sigma^-_g \ m_s=0$ trägt zur Entvölkerung des $a^1\Delta_g$ Zustandes kaum bei, denn er wird durch den zuvor beschriebenen elektrischen Quadrupol-Übergang bestimmt, welcher jedoch zusätzlich mit dem Spin-Bahn-Entwicklungskoeffizienten $a_1$ multipliziert ist.

Die für diesen Übergang berechneten Werte sind:

$$\mu_4 = a_1 \langle {}^1\Sigma^+_g \mid Q_{\pm 2} \mid {}^1\Delta_g \rangle = 0.0134 \text{ a.u.}$$

$$\Gamma_4 = 1.6798 \cdot 10^{-22} \cdot (7918)^5 \cdot \mid \mu_4 \mid^2$$

$$= 5 \cdot 10^{-7} \ \text{sec}^{-1}$$

$$\tau_4 = 2 \cdot 10^6 \ \text{sec}$$

Der bestimmende Anteil zur Entvölkerung des $a^1\Delta_g$ Zustandes erfolgt durch den in Abbildung Nr. 6 dargestellten Übergang

$a\ ^1\Delta_g^{\pm 2} \longrightarrow X\ ^3\Sigma^-_g\ m_s = \pm 1$ Nr. 5.

Zwischen den entarteten Komponenten des Anfangs- und Endzustandes sind zwei Übergänge ( $a\ ^1\Delta_g^{\pm 2} \longrightarrow X^3\Sigma^-_g\ m_s = \pm 1$ ) möglich, die sich aus einem magnetischen Dipolübergang zwischen $a^1\Delta_g$ und $^1\Pi_g$ sowie zwischen $^3\Pi_g$ und $X^3\Sigma^-_g$ zusammensetzen.

Aus den berechneten Beiträgen ergeben sich für diesen Übergang die folgenden Werte:

$$\mu_5 = b_2 < {}^1\Delta_g^{+2} \mid L_+ \mid {}^1\Pi_g^{+1} > + d_1 < {}^3\Pi_g^{+1}\ m_s{=}1 \mid L_+ \mid {}^3\Sigma_g^-\ m_s{=}1 > = 3.7186 \cdot 10^{-3}\ \text{a.u.}$$

$$\Gamma_5 = 2.697 \cdot 10^{-11} \cdot (7918)^3 \cdot |\mu_5|^2 = 1.85 \cdot 10^{-4}\ \text{sec}^{-1}$$

$$\tau_5 = 5270\ \text{sec}$$

Die berechneten Emissions-Lebensdauern für die fünf möglichen Übergänge sind in Tabelle Nr. 6 noch einmal mit den bekannten experimentellen Daten zusammengestellt.

Zusammenfassend ist für das $O_2$ zu sagen, daß von den drei möglichen Übergängen aus dem $b^1\Sigma^+_g$ nur der Übergang in die $m_s = \pm 1$ Spinkomponenten des Grundzustandes die Lebensdauer des $b^1\Sigma^+_g$ Zustandes bestimmt.

Dieser Übergang wird seinerseits fast ausschließlich durch den Spin-Umkehr-Mechanismus im Grundzustand bestimmt, was dazu führt, daß die berechnete Lebensdauer von 11.65 sec. sehr gut mit dem experimentellen Wert von 12 sec.(29) übereinstimmt.

Der elektrische Quadrupol-Übergang zwischen $b^1\Sigma^+_g$ und $a^1\Delta_g$ wurde experimentell von Noxon beobachtet, wobei Noxon (3o) eine experimentelle Lebensdauer von 400 sec. mit einem Ungenauigkeitsfaktor 2 angibt, sodaß auch hier der berechnete Wert von 72o sec. in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist.

Auch beim $a^1\Delta_g$ Zustand zeigen die Berechnungen, daß von den zwei möglichen Übergängen nur der Übergang in die $m_s = \pm 1$ Spinkomponenten des Grundzustandes die Lebensdauer bestimmt.

Bei diesem Übergang ist die Übereinstimmung zwischen der berechneten Lebensdauer von 5270 sec. und dem experimentellen Wert von 3890 sec (29) nicht ganz so gut. Hier zeigt sich das Problem von endlichen Störungsreihen,und die Berechnungen in Kapitel Nr. VII werden zeigen, wie weit sich die theoretische Lebensdauer verbessert, wenn mehrere $^3\Pi_g$ und $^1\Pi_g$ Zustände berücksichtigt werden.

## IV. 2 Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten im $S_2$ Molekül

Das $S_2$-Molekül unterscheidet sich in seiner elektronischen Struktur kaum von der des $O_2$-Moleküls, sodaß die Übergänge und Mechanismen, die den $b^1\Sigma_g^+$ und den $a^1\Delta_g$ Zustand entvölkern, die gleichenwie beim $O_2$-Molekül sind.
Bedingt durch die größere Kernladungszahl sind die Spin-Bahn-Matrixelemente größer als im $O_2$ und die Lebensdauern werden entsprechend kürzer sein.
Analog wie beim $O_2$ wurden die CI-Wellenfunktionen des $X^3\Sigma^-_g$ , $a^1\Delta_g(A_g)$ , $b^1\Sigma^+_g$ , $1.^1\Pi_g$ und $1.^3\Pi_g$ Zustandes berechnet, wobei zur Berechnung der Spin-Bahn-Matrixelemente die von Veillard (35) veröffentlichte (12s, 9p / 6s,4p) AO Basis mit je einer zusätzlichen s und p Bond-Funktion ( $\alpha(s) = 1.0$, $\alpha(P) = 0.6$) verwendet wurde.
Diese Basis wurde bereits bei einer früheren Untersuchung der Nullfeldaufspaltungen im $S_2$ Molekül in unserer Arbeitsgruppe verwendet. (36) (Basis B).
Aus dieser Untersuchung wurden auch einige der benötigten Spin-Bahn-Matrixelemente entnommen. Zur Berechnung der Übergangs-Momente wurde die (12s, 9p/6s,4p) Basis um je eine d-Polarisationsfunktion ( $\alpha(d) = 0.54$) an jedem Zentrum und um je eine s,p und d Rydbergfunktion ( $\alpha(s) = 0.023$, $\alpha(P) = 0.020$, $\alpha(d) = 0.015$) in der Bindungsmitte erweitert.
Die Ergebnisse und technischen Einzelheiten der CI-Berechnungen mit der kleinen Basis (4o Funktionen) wurden bereits veröffentlicht (36), sodaß hier nur die Werte bezüglich der großen Basis (58 Funktionen) in Tabelle Nr. 7 zusammengestellt sind.

Bei beiden CI-Berechnungen wurden als "core orbitale" jeweils das $1\sigma_g$ und $1\sigma_u$ Orbital gewählt. Die berechneten Spin-Bahn Matrixelemente und Übergangsmomente sind in den Tabellen Nr. 8 und Nr. 9 gezeigt.
Bei der Berechnung der Spin-Bahn-Entwicklungskoeffizienten wurde bezüglich des $a^1\Delta_g$ und $b^1\Sigma^+_g$ Zustandes die experimentelle, und bezüglich des $^1\Pi_g$ und $^3\Pi_g$ Zustandes die berechneten Full-CI-Anregungsenergien verwendet.

## IV. 2.1 Auswertung der spinverbotenen $S_2$ Übergänge

Die Übergangsmechanismen sind beim $S_2$ die gleichen, wie beim zuvor beschriebenen $O_2$ Molekül.
Der $b^1\Sigma^+_g$ Zustand wird im $S_2$ auch ausschließlich durch den Übergang in die $m_s = \pm 1$ Komponenten des Grundzustandes entvölkert, wobei auch hier der dominante Beitrag von dem Spinumkehr-Mechanismus stammt.
Im einzelnen berechnet sich der Übergang $b^1\Sigma^+_g \rightarrow X^3\Sigma^-_g$ $m_s=\pm 1$ zu:

$\mu_2 = 0.1041$ a.u.
$\Gamma_2 = 0.30$ $sec^{-1}$
$\tau_2 = 3.4$ sec.

Würde man auch hier den Beitrag des Spinoperators vernachlässigen, so erhöhte sich die Lebensdauer auf ca. 200 sec., oder umgekehrt: berücksichtigt man nur den Spinbeitrag, so beträgt die Lebensdauer 4.4 sec.

An dieser Stelle soll noch auf einen anderen Aspekt aufmerksam gemacht werden: In die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit für die spontane Emission " $\Gamma$" geht die Energiedifferenz der betrachteten Zustände mit der dritten Potenz, bei elektrischen Quadrupol-Übergängen sogar mit der fünften Potenz ein.

Bei dem oben angegebenen Wert wurde die experimentelle Energiedifferenz $\Delta E = 7981\ cm^{-1}$ verwendet, benutzt man die berechnete Full-CI-Energie, so folgt:

$$\Gamma_2 = 0.422 \quad sec^{-1}$$

$$\tau_2 = 2.4 \quad sec$$

Diese Überlegungen zeigen, daß die Genauigkeit der Energiedifferenz von großer Bedeutung ist.

Bei dem Quadrupolübergang vom $b\,^1\Sigma_g^+$ in den $a\,^1\Delta_g$ zeigt sich dieses noch deutlicher.

Mit der experimentellen Energiedifferenz erhält man:

$$\mu_3 = 2.541 \quad a.u.$$

$$\Gamma_3 = 0.0013 \quad sec^{-1}$$

$$\tau_3 = 780 \quad sec.$$

Verwendet man die berechnete MRD-CI oder Full-CI-Energien, so folgt:

$$\Gamma_3^{MRD\text{-}CI} = 0.0010 \quad sec^{-1} \quad ; \quad \Gamma_3^{Full\ CI} = 0.0014 \quad sec^{-1}$$

$$\tau_3^{MRD\text{-}CI} = 960 \quad sec. \quad ; \quad \tau_3^{Full\ CI} = 740 \quad sec$$

Obwohl das Übergangsmoment $\mu_3$ beim $S_2$ größer als beim $O_2$ ist, sind die Lebensdauern aufgrund der verschiedenen Energiedifferenzen in etwa gleich.

Die Übergänge von $b^1\Sigma^+_g$ und von $a^1\Delta_g$ in die $m_s$ = o Komponente des Grundzustandes waren im $O_2$ unbedeutend und sind für das $S_2$ Molekül nicht berechnet worden. Ihre Lebensdauer kann auch im $S_2$ mit etwa $10^6$ sec. geschätzt werden.
Der für die Lebensdauer des $a^1\Delta_g$ Zustandes wichtige Übergang $a^1\Delta_g \longrightarrow X^3\Sigma^-_g$ $m_s = 1$ stellt sich auf die gleiche Weise wie im $O_2$ dar.
Mit der experimentellen Energiedifferenz wurden die folgenden Werte berechnet:

$\mu_5$ = 0.0177 a.u.

$\Gamma_5$ = 0.0029 $sec^{-1}$

$\tau_5$ = 350 sec.

Für das $S_2$ Molekül ist noch keine experimentelle Lebensdauer für den $b^1\Sigma^+_g$ und $a^1\Delta_g$ Zustand bekannt, sodaß die vorhergesagten theoretischen Werte bei noch folgenden experimentellen Untersuchungen einen nützlichen Anhaltspunkt für die zu erwartenden Lebensdauern geben.

## IV. 3 Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten der spontanen Emission aus dem $b^1\Sigma^+$ und $a^1\Delta$ Zustand im SO Molekül.

Auf den ersten Blick unterscheidet sich das SO-Molekül kaum vom $O_2$- oder $S_2$- Molekül - so besitzen alle drei Moleküle die gleiche elektronische Konfiguration.

Der entscheidende Unterschied ist die geringere Symmetrie. Die bei den homonuklearen Molekülen vorhandene Inversionssymmetrie ist beim SO nicht mehr vorhanden. Diese geringere Symmetrie drückt sich dadurch aus, daß die "gerade" oder "ungerade" Eigenschaft bei den SO-Zuständen nicht mehr vorhanden ist.

Das Fehlen der "g,u" Symmetrie hat aber für die Beschreibung der spinverbotenen Übergänge zwei sehr wichtige Auswirkungen, sodaß die Interpretation der Übergänge vollkommen anders als in den homonuklearen Verwandten ist.

Der erste Unterschied ist, daß die Übergänge nicht mehr zusätzlich symmetrieverboten sind - somit wird die Lebensdauer durch elektrische Dipolübergänge bestimmt, welche eine um fünf Zehnerpotenzen größere Intensität als die magnetischen Dipolübergänge besitzen.

Der zweite Punkt betrifft die Länge der Entwicklungsreihen. Im homonuklearen Fall konnten aufgrund der Spin-Bahn-Auswahlregel nur die g - Zustände miteinander koppeln; es gab keine Kopplungen zwischen den g- und u-Zuständen.

Das Fehlen der g, u - Symmetrie im SO hat nun zur Folge, daß in den Störungsreihen auch die wichtigsten Zustände, welche im homonuklearen Fall u - Symmetrie besitzen, berücksichtigt werden müssen.

Hierzu zählt ein weiterer $^1\Sigma^+$ und $^3\Sigma^-$ Zustand, der sich aus der elektronischen Konfiguration $..2\pi^3 , 3\pi^3$ ergibt, und jeweils ein $^1\Pi$ und $^3\Pi$ Zustand mit der Konfiguration $... 2\pi^4 , 3\pi^1 , \sigma^{*1}$ .

Die Spin-Bahn gestörten Wellenfunktionen werden somit in dem Raum der folgenden Zustände entwickelt:

$X\,^3\Sigma^-$ , $a\,^1\Delta$ , $b\,^1\Sigma^+$ , $2.\,^3\Sigma^-$ , $2.\,^1\Sigma^+$

$1.\,^1\Pi$ , $2.\,^1\Pi$ , $1.\,^3\Pi$ , $2.\,^3\Pi$

Zur Berechnung dieser Zustände wurden auch wieder zwei verschiedene Basissätze benutzt.

Für die Spin-Bahn-Matrixelemente wurde der (12s, 9p/6s,4p) Schwefel-Basissatz von Veillard (35), und der (9s,5p/4s,2p) Sauerstoff-Basissatz von Dunning (32) verwendet.

Für die Bestimmung der elektrischen Dipol-Übergangsmomente wurde der obige Schwefel-Basissatz mit dem (10s,6p/6s,4p) Sauerstoff-Basissatz von Dunning (32) kombiniert.

Zusätzlich wurden der Schwefelbasissatz um eine d ($\alpha$(d) = 0.54) und eine f-Funktion ( $\alpha$(f) = 0.80), und der Sauerstoff-Basissatz um eine d-Funktion ( $\alpha$(d) = 1.33) erweitert.

In der Bindungsmitte wurden eine s- und p-Bondfunktion ( $\alpha$(s) = 1.2, $\alpha$(p) = 0.8), sowie je eine s, p und d - Schwefel-Rydbergfunktion ( $\alpha$(s) = 0.023, $\alpha$(P) = 0.02o, $\alpha$(d) = 0.015) plaziert.

Bei beiden CI-Berechnungen wurden die Grundzustand-MO's am Gleichgewichtsabstand ($R_o$ = 2.81 a.u.) verwendet.

Bei den Rechnungen mit dem kleinen Basissatz (28 kontrahierte Funktionen) wurden alle Elektronen korreliert; und bei der Rechnung mit dem großen Basissatz (72 kontrahierte Funktionen) wurden 6 "core" MO's ( $1\sigma$, $2\sigma$, $3\sigma$ , $4\sigma$ ,$1\pi_x$ und $1\pi_y$) sowie die fünf höchsten MO's (3 mit $\sigma$ und je eins mit $\pi_x$ und $\pi_y$ Symmetrie) aus dem Anregungsraum ausgeschlossen.

Die Ergebnisse der CI-Berechnungen sind in Tabelle Nr. 11 und 12 zusammengestellt. Tabelle Nr. 13 zeigt die berechneten Spin-Bahn-Matrixelemente und Tabelle Nr. 14 die elektrischen Dipol-Übergangsmomente.
Die aus den Spin-Bahn-Matrixelementen und den berechneten Full - CI - Anregungsenergien bestimmten Spin-Bahn-Entwicklungskoeffizienten sind in Tabelle Nr. 15 gezeigt, wobei die in Abbildung Nr. 7 eingeführten Bezeichnungen gelten.

## IV. 3.1 Auswertung der spinverbotenen SO - Übergänge

Die Auswertung der spinverbotenen Übergänge im SO - Molekül erfolgt nach dem gleichen Prinzip, wie zuvor beim $O_2$ oder $S_2$.
Die spinbahngestörten $\Omega$ Eigenwert-Komponenten sind in Abbildung Nr. 7 gezeigt.
Der erste Übergang vom $b^1\Sigma^+$ in die $m_s$ = o Komponente des Grundzustandes $X^3\Sigma^- m_s = 0$ ist in Abbildung Nr. 8 dargestellt. Dieser setzt sich aus zwei Anteilen zusammen:
Der erste ist die Differenz der elektrischen Dipolmomente des $b^1\Sigma^+$ und $X^3\Sigma^-$ Zustandes und der zweite sind die elektrischen Dipolübergänge zwischen dem $b^1\Sigma^+$ und $2.^1\Sigma^+$ sowie $2.^3\Sigma^-$ und $X^3\Sigma^-$ Zustand.
Die Differenz der elektrischen Dipolmomente entspricht im homonuklearen Fall der Differenz der elektrischen Quadrupolmomente. (Abb. Nr. 2)

Die berechneten Werte für diesen Übergang sind:

$\mu_1 = 0.00508$ a.u.

$\Gamma_1 = 2.0258 \cdot 10^{-6} \cdot (10640)^3 \cdot |\mu_1|^2$

$= 62.9 \quad sec^{-1}$

$\tau_1 = 15.9 \quad msec.$

Der für die Lebensdauer entscheidende Beitrag wird von den beiden elektrischen Dipolübergängen erbracht. Würde man nur die Differenz der elektrischen Dipolmomente berücksichtigen, so stiege die Lebensdauer auf 7o msec.

Der in Abbildung Nr. 9 gezeigte Übergang vom $b^1\Sigma^+$ in die $m_s = \pm 1$ Komponenten des Grundzustandes setzt sich aus den elektrischen Dipolübergängen zwischen dem $b^1\Sigma^+$ und den $^1\Pi$ sowie zwischen dem $X^3\Sigma^-$ und den $^3\Pi$ Zuständen zusammen.

Für diesen Übergang wurden die folgenden Werte ermittelt:

$\mu_2 = 0.00141$ a.u.

$\Gamma_2 = 9.674 \quad sec^{-1}$

$\tau_2 = 103 \quad msec.$

Im $O_2$ war dieser Übergang mit dem Spin - Umkehrmechanismus bestimmend für die Lebensdauer des $b^1\Sigma^+_g$ Zustandes.

Im SO ist der Spin-Umkehrmechanismus zwar auch möglich, jedoch besitzen die elektrischen Dipolübergänge eine um fünf Zehnerpotenzen größere Intensität.

Der Übergang vom $b^1\Sigma^+$ in den $a^1\Delta$ ist auch wie in den homonuklearen Molekülen ein elektrischer Quadrupol-Übergang.

Für diesen Übergang wurden die folgenden Werte bestimmt:

$\mu_3 = 2.094 \quad$ a.u.

$\Gamma_3 = 2.2 \cdot 10^{-3} \quad sec^{-1}$

$\tau_3 = 450 \quad sec.$

Der Übergang vom $a^1\Delta$ in die $m_s$ = o Komponente des Grundzustandes ist auch beim SO-Molekül ein elektrischer Quadrupol-Übergang (wie in Abb. Nr. 5 für das $O_2$ gezeigt), und wurde nicht berechnet, da er keinen Beitrag zur Lebensdauer des $a^1\Delta$ Zustandes liefert.

Der die Lebensdauer des $a^1\Delta$ Zustandes bestimmende Übergang $a^1\Delta - X^3\Sigma^- m_s = \pm 1$ ist in Abbildung Nr. 10 gezeigt. Dieser Übergang setzt sich aus elektrischen Dipolübergängen zwischen dem $X^3\Sigma^-$ und dem $^3\Pi$ sowie dem $a^1\Delta$ und den $^1\Pi$ Zuständen zusammen; die berechneten Werte sind:

$\mu_5 = 0.00207$ a.u.

$\Gamma_5 = 2.2$ $sec^{-1}$

$\tau_5 = 450$ msec.

Zusammenfassend ergibt sich für den $b^1\Sigma^+$ Zustand eine Lebensdauer von:

$$\tau_{^1\Sigma^+} = \left( \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_3} \right)^{-1} = 13.4 \text{ msec.}$$

und für den $^1\Delta$ Zustand eine Lebensdauer von:

$$\tau_{^1\Delta} = \tau_5 = 450 \text{ msec.}$$

Experimentell ist vom SO-Molekül nur die Lebensdauer des $b^1\Sigma^+$ Zustandes bekannt.

Von einer dem SFB 42 angeschlossenen experimentellen Gruppe wird aus älteren Untersuchungen (43) eine Lebensdauer von 5.7 msec., und aus den jüngsten Untersuchungen (4o), eine Lebensdauer von 7 msec. ermittelt, sodaß auch hier eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Lebensdauer vorliegt.

## IV. 4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend kann man am Ende dieses Kapitels sagen, daß mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren die Lebensdauer von spinverbotenen Zuständen innerhalb eines Faktors "2" berechnet werden kann.
Um unabhängig vom Übergangsmechanismus und System die obige Genauigkeit zu erreichen, sind einige Punkte zu beachten. Es sollten auf jeden Fall hoch korrelierte Wellenfunktionen zur Beschreibung der ungestörten Zustände verwendet werden, um die bestmöglichen Übergangsmomente zu erhalten. Weiterhin erscheint es wichtig, daß bei der Berechnung der Spin-Bahn-Matrixelemente alle Ein- und Zweielektronen-Beiträge berücksichtigt werden.Auch beim Übergangs-Operator kann man keinen Beitrag vernachlässigen, wie der Spin-Umkehr-Mechanismus im $O_2$ zeigt. Die im vorhergehenden Kapitel aufgestellten Überlegungen zur Länge der Störungsreihen werden von den hier beschriebenen Berechnungen bestätigt. Es scheint im allgemeinen zu genügen, wenn die energetisch benachbarten Valenz-Zustände berücksichtigt werden. Diese Aussage gilt jedoch als eine Auswahlhilfe, und kann nicht bedenkenlos bei allen Molekülen angewendet werden.
Als letzter Punkt sei bemerkt, daß die Energiedifferenz, welche in die Emissions-Lebensdauer mit der dritten, bzw. fünften Potenz eingeht, so genau wie nur möglich ist. Es sind somit experimentelle Energiedifferenzen, soweit sie bekannt sind, den theoretisch berechneten vorzuziehen.

Betrachtet man vorhergehende theoretische Lebensdauer-Untersuchungen (10, 21, 44, 45, 46), so verwenden sie alle das gleiche Prinzip, wie es auch in dieser Arbeit beschrieben wurde.

Carr und Mitarbeiter (21) benutzen die Doppelstörungstheorie nach Hirschfelder (47) und berechnen für $O_2$ eine Lebensdauer von 3 sec. für den $b^1\Sigma^+_g$ und 24 sec. für den $a^1\Delta_g$ Zustand. Bei dieser Untersuchung wurden als Basis SCF-Wellenfunktionen verwendet und bei den Spin-Bahn-Matrixelementen nur die Einzentren-Beiträge berücksichtigt. Weiterhin wurde auch der Beitrag des Spin-Umkehrmechanismus vernachlässigt. Dieser Fehler wurde von Minaev (45) aufgezeigt; er beschreibt den hier bestätigten Übergangsmechanismus des b - X Überganges. Als Basis verwendet er INDO - Wellenfunktionen und erhält für $O_2$ eine Lebensdauer von 9.6 sec.für den $b^1\Sigma^+_g$ Zustand, und 2690 sec. für den $a^1\Delta_g$ Zustand. Eine weitere umfangreiche Untersuchung der b - X Übergänge an einer Reihe von heteromolekularen Molekülen mit einer $\pi^2$ Konfiguration (NH, PH, NF, NCL, PF und SO) wurde von Wayne und Colbourn (46) durchgeführt. Auf der Basis von SCF-Wellenfunktionen wurden die Übergangsmomente "$\mu$" berechnet. Aus diesen ergibt sich für den $b^1\Sigma^+$ Zustand im SO eine Lebensdauer von 26 msec.

# V. Beschreibung des entwickelten Computer-Programms zur Berechnung der spinverbotenen Übergänge

Unter Berücksichtigung der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Erfahrungen wurde ein Computerprogramm zur Berechnung der spinverbotenen Übergänge entwickelt. Der logische Ablauf des Programmes ist durch den zuvor beschriebenen Weg gegeben.

Im ersten Schritt werden die Spin-Bahn-gestörten Wellenfunktionen berechnet. Bei linearen Molekülen werden diese auf die $\Omega$ Eigenwertkomponenten transformiert, und bei nicht linearen Molekülen entfällt diese Transformation.

Im zweiten Schritt werden unter Berücksichtigung der in Tabelle Nr. 1 zusammengestellten Auswahlregeln alle zwischen den Spin-Bahn-bedingten Beimischungen erlaubten Übergänge ermittelt. Die für die Berechnung dieser erlaubten Übergänge benötigten Programmteile wurden aus dem bereits existierenden Programm zur Berechnung der erlaubten Übergänge entnommen. Im einzelnen ist dies der Integralteil und der CI-Teil.

Im Integralteil werden für die 15 verschiedenen Übergangsoperatoren

( $R_x$ , $R_y$ , $R_z$ , $\nabla_x$ , $\nabla_y$ , $\nabla_z$ , $L_x$ , $L_y$ , $L_z$ , $Q_{x^2}$ , $Q_{y^2}$ , $Q_{z^2}$ , $Q_{xy}$ , $Q_{xz}$ , $Q_{yz}$ )  R = elektrisch Dipol , L = magnetisch Dipol und Q = elektrisch Quadrupol.

alle Einelektronen-Integrale in der MO-Basis berechnet.

Im CI-Teil werden mit Hilfe der Übergangs-Dichte-Matrix die 15 verschiedenen Übergangsmomente zwischen den CI-Wellenfunktionen ermittelt.

## V. 1 Berechnung der Spin-Bahn - gestörten Wellenfunktionen

Zur Realisierung der störungstheoretischen Entwicklung wird im Programm die Variations-Störungs-Methode verwendet. (12, 13) Bei dieser Methode wird eine Matrix aus den Erwartungswerten des elektrostatischen Operators $\langle i \mid H_o \mid i \rangle$ und des Spin-Bahn-Operators $\langle i \mid H_{so} \mid j \rangle$ aufgebaut und diagonalisiert.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß keine Unterteilung in der Störungsrechnung für nicht entartete oder dicht benachbarte bzw. entartete Zustände getroffen werden muß. Die Basis dieser Matrix besteht aus den CI-Wellenfunktionen mit allen $M_s$ Multiplett - Niveau's. Die Matrixdimension ist dann durch die Summe aller Multiplett - Komponenten der berücksichtigten Zustände gegeben. Wie in den vorhergehenden Kapiteln schon angedeutet wurde, benutzen die CI-Programme die Abel'schen Symmetrie-Untergruppen, und berechnen immer die $m_s$ = s Spinkomponente.

Die zwischen den $m_s$ = s Komponenten berechneten Spin-Bahn-Matrixelemente werden unter Anwendung des Wigner - Eckart - Theorems auf die koppelnden $m_s$ - Komponenten umgerechnetet (12, 13, 48)

$$\langle S,m_s \mid S^J_M \mid s',m_s' \rangle$$

$$= (-1)^{s-m_s} \begin{pmatrix} s & J & s' \\ -m_s & M & m_s' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} s & J & s' \\ -s & \bar{M} & s' \end{Bmatrix}^{-1} \langle s,m_s=s \mid S^J_{\bar{M}} \mid s',m_s'=s' \rangle$$

Für die Energieerwartungswerte in der Matrix-Diagonalen können wahlweise die MRD - CI, die Full - CI - Anregungsenergien, oder die experimentelle Anregungsenergie eingesetzt werden.

Für nicht lineare Moleküle wird dann diese hermite'sche Störungsmatrix aus Anregungsenergien und Spin-Bahn-Matrixelementen diagonalisiert. Als Ergebnis erhält man reelle Energieeigenwerte und Spin-Bahn - gestörte Wellenfunktionen, bei denen die Kopplungskoeffizienten teilweise imaginär sind.

Die komplexen Spin-Bahn-Kopplungen entstehen dadurch, daß der Spin in der Rotationsgruppe $O^+(3)$ und der ortsabhängige Anteil in der kartesischen Basis beschrieben wird.

Bei linearen Molekülen führt die Transformation auf eine zylindrische Basis zu einer reellen und symmetrischen Störungsmatrix, und somit auch zu reellen Spin-Bahn-Kopplungskoeffizienten.

Die durch die Abel'schen Untergruppen beschriebenen reellen Basisfunktionen (Tabelle Nr. 16) sind keine Eigenfunktionen zur Projektion des Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse (z=Achse) "$\Lambda$" und somit auch keine Eigenfunktionen zur Projektion des gesamten elektronischen Drehimpulses auf die z - Achse. "$\Omega = \Lambda + \Sigma$" Die Transformation auf $\Lambda$ Eigenwert-Funktionen wird durch die folgenden Relationen beschrieben:

$$\Sigma^{+} = \Sigma^{+}$$

$$\Sigma^{-} = i\Sigma^{-}$$

$$\Pi^{+1} = -1/\sqrt{2}\ (\ \Pi_x + i\Pi_y\ )$$

$$\Pi^{-1} = +1/\sqrt{2}\ (\ \Pi_x - i\Pi_y\ ) \qquad \{42\}$$

$$\Delta^{+2} = 1/\sqrt{2}\ (\ \Delta(A_1) + i\Delta(A_2)\ )$$

$$\Delta^{-2} = 1/\sqrt{2}\ (\ \Delta(A_1) - i\Delta(A_2)\ )$$

Bei den entarteten Zuständen entsprechen die Transformationsgleichungen den sphärischen Komponenten des Bahndrehimpulses. Der wichtige Punkt ist die imaginäre Phase für die $\Sigma^{-}$ Zustände, denn nur mit dieser Phase wird die Spin-Bahn-Störungsmatrix in allen Fällen reell.

Um diese Phase zu verstehen, kann man eine elektronische $\pi^2$ - Konfiguration betrachten. Diese Konfiguration führt zu Zuständen mit $\Lambda = 0,2$. Für die $\Lambda = 0$ Zustände gilt:

$$\Sigma^{+} = -1/\sqrt{2}\ (\ \pi^{+1}(1)\pi^{-1}(2) + \pi^{-1}(1)\pi^{+1}(2)\ )$$

$$= 1/\sqrt{2}\ (\ \pi_x(1)\pi_x(2) + \pi_y(1)\pi_y(2)\ )$$

$$\Sigma^{-} = 1/\sqrt{2}\ (\ \pi^{+1}(1)\pi^{-1}(2) + \pi^{-1}(1)\pi^{+1}(2)\ )$$

$$= i/\sqrt{2}\ (\ \pi_x(1)\pi_y(2) - \pi_y(1)\pi_x(2)\ )$$

Zur praktischen Anwendung gibt es nun zwei verschiedene Wege, welche wahlweise auch im Programm benutzt werden.

Der erste Weg baut mit Hilfe der Transformationsgleichungen (Gl. 41) eine Matrix auf, welche die hermite'sche Störungsmatrix auf die $\Lambda$ Eigenwertfunktionen-Basis transformiert. Die Auswahlregeln des Spin-Bahn-Operators legen eine zweite Transformation nahe, bei welcher die Reihenfolge der Basisfunktionen nach steigender oder abnehmender $\Omega$ Quantenzahl

umgeordnet werden.

Das Ergebnis ist dann eine reelle, symmetrische Störungsmatrix, die entsprechend der verschiedenen $\Omega$ Eigenwerte geblockt ist. Abbildung Nr. 11 zeigt als Beispiel die geblockte Störungsmatrix des $O_2$ - Moleküls.

Nach der Diagonalisierung erhält man die gestörten Wellenfunktionen als Entwicklung von Zustandskomponenten mit gleicher $\Omega$ Quantenzahl, so wie sie in Abbildung Nr. 1 und Nr.7 gezeigt sind.

Diese Umsortierungs-Transformation verhindert, daß bei den Multiplett-Komponenten, welche vor und nach der Diagonalisierung entartet sind, bei der Matrix-Diagonalisierung unphysikalische Linearkombinationen gebildet werden.

Die zweite Anwendung baut jede der $(2\Omega_{max} + 1)$ verschiedenen $\Omega$ Untermatrixen einzeln auf und diagonalisiert sie. Hierbei wird jedes Spin-Bahn-Matrixelement mit Hilfe der Transformationsgleichungen einzeln von den kartesischen auf die $\Omega$ Eigenwert-Komponenten transformiert; dies sei an dem nachfolgenden Beispiel erläutert:

$$< {}^3\Pi^{+1}_{m_s=0} \mid H_{so} \mid {}^3\Sigma^{-}_{m_s=+1} > \qquad H_{so} = -L_+S_- - L_-S_+ + L_oS_o$$

$$= < {}^3\Pi^{+1}_{m_s=0} \mid -L_+S_- \mid {}^3\Sigma^{-}\, m_s=+1 >$$

$$= \left\langle \frac{-1}{\sqrt{2}}({}^3\Pi_x + i\,{}^3\Pi_y)m_s=0 \mid (-i)\left(\frac{-1}{\sqrt{2}}\right)(L_x + iL_y)S_- \mid i\,{}^3\Sigma\bar{m}_s=1 \right\rangle$$

$$= \left(\frac{-1}{\sqrt{2}}\right)(-i)\left(\frac{-1}{\sqrt{2}}\right)(i) < {}^3\Pi_x m_s=0 \mid L_xS_- \mid {}^3\Sigma\bar{m}_s=1 >$$

$$+ \left(\frac{i}{\sqrt{2}}\right)(-i)\left(\frac{-1}{\sqrt{2}}\right)(i) < {}^3\Pi_y m_s=0 \mid L_yS_- \mid {}^3\Sigma\bar{m}_s=1 >$$

$$= (+1) \cdot (-1)^o \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}^{-1} < {}^3\Pi_x \bar{m}_s=1 \mid L_xS_o \mid {}^3\Sigma\bar{m}_s=1 >$$

$$= (-1) < {}^3\Pi_x\, m_s=1 \mid L_xS_o \mid {}^3\Sigma^{-}\, m_s=1 >$$

Der zusätzliche Faktor "i" am Operator ergibt sich, weil in dem Spin-Bahn-Matrixelemente Programm (12, 13) $\vec{L}=-i(\vec{r} \times \vec{\nabla})$ und nicht $\vec{L}=\frac{i}{\hbar}(\vec{r} \times \vec{P})$ berechnet wird.
Bei den Spin-Bahn-Kopplungen zwischen $\Pi$ und $\Delta$ Zuständen ist das Produkt der Koeffizienten nicht wie bei den übrigen Zuständen, "$\pm 1$" , sondern "$\pm\sqrt{2}$" (Tabelle Nr. 3, 8 und 13)

## V. 2 Selektion der erlaubten Übergänge.

Ausgehend von den am spinverbotenen Übergang beteiligten Spin-Bahn - gestörten $\Omega$ Eigenwertkomponenten werden alle möglichen Kombinationen von erlaubten elektrischen Quadrupol, magnetischen Dipol, (Bahn und Spin-Operator) und elektrischen Dipol-Übergängen, welche linear und quadratisch im Spin-Bahn-Koeffizienten sind, ermittelt.
Aus dieser Liste von Übergängen werden anschließend die Übergangstypen mit der größten Intensität selektiert. Das heißt; wurden nur elektrische Quadrupol-Übergänge gefunden, dann werden diese auch selektiert, wurden aber zusätzlich magnetische Dipolübergänge gefunden, dann werden diese selektiert und alle Quadrupolübergänge werden nicht mehr berücksichtigt.
Sind weiterhin elektrische Dipolübergänge gefunden worden, dann werden nur diese selektiert. Aus dieser Liste mit Übergängen des gleichen Typs werden des weiteren von den Übergängen, welche quadratisch im Spin-Bahn-Koeffizienten sind,

die wichtigsten ausgewählt.
Als Kriterium ist eine von außen steuerbare Schwelle vorgesehen. Für die so verbleibenden Übergänge werden für die koppelnden Übergangsoperatoren die CI-Übergangsmomente berechnet und aufsummiert.
Da bei den letztendlich zu berechnenden CI-Übergangsmomenten auch wieder die Abel'schen CI-Wellenfunktionen und Kartesischen Operatoren verwendet werden, muß bei linearen Molekülen auch hier ein Transformationsfaktor berechnet werden. Die Berechnung dieses Faktors ist analog zu dem zuvor beschriebenen Faktor.
Dieser Faktor bewirkt dann, daß alle Übergangsmomente reell sind, unabhängig von den einzelnen Zuständen und Operatoren. Denn es sind z.B. die magnetischen Dipol-Übergänge mit dem Bahndrehimpuls-Operator in der kartesischen Basis auch imaginäre Größen (Tabelle Nr. 4 und 9).

## VI. Berechnung der Strahlungslebensdauer der drei Herzbergzustände im molekularen Sauerstoff

### $c^1\Sigma^-_u$ , $A'^3\Delta_u$ und $A^3\Sigma^+_u$

Der energetisch tiefste Dissoziationskanal des Sauerstoff-Moleküls wird durch zwei Sauerstoff-Atome in ihrem $^3P$ Grundzustand beschrieben.
Mit diesem $^3P + {}^3P$ Dissoziationskanal korrelieren 18 molekulare Zustände, von denen sechs ohne potentielle Barriere bindend sind. Hierzu gehören die im vierten Kapitel beschriebenen drei g- Zustände ( $X^3\Sigma^-_g$ , $a^1\Delta_g$ und $b^1\Sigma^+_g$ )

sowie die darüberliegenden Herzbergzustände

( $c^1\Sigma^-_u$ , $A'^3\Delta_u$ und $A^3\Sigma^+_u$ )

Zwischen diesen sechs molekularen Zuständen gibt es keinen erlaubten elektrischen Dipolübergang.
Der elektronische Übergang vom $c^1\Sigma^-_u$ in den $X^3\Sigma^-_g$ Grundzustand ist spinverboten; der Übergang in den $a^1\Delta_g$ ist bahndrehimpulsverboten, ($\Delta\Lambda = \pm 2$ ) und beim Übergang in den $b^1\Sigma^+_g$ gilt das $\Sigma^+ \not\leftrightarrow \Sigma^-$ Symmetrieverbot.
Entsprechend sind die Übergänge vom $A'^3\Delta_u$ oder $A^3\Sigma^+_u$ in den $a^1\Delta_g$ oder $b^1\Sigma^+_g$ Zustand spinverboten. Weiterhin ist der Übergang vom $A'^3\Delta_u$ in den $X^3\Sigma^-_g$ wieder $\Delta\Lambda$ verboten, und beim Übergang vom $A^3\Sigma^+_u$ in den $X^3\Sigma^-_g$ gilt das $\Sigma^+ \not\leftrightarrow \Sigma^-$ Symmetrieverbot.
Aufgrund dieser Verbote sind die zugehörigen, im blauen und

angrenzenden ultravioletten Spektralbereich liegen Linien von recht schwacher Intensität. Experimentell entdeckt wurden diese Linien vor über 5o Jahren. Eine erste Zuordnung wurde von Herzberg (49, 5o) gefunden, so bezeichnet man den $A^3\Sigma^+_u \rightarrow X^3\Sigma^-_g$ Übergang als Herzberg I - System, den $c^1\Sigma^-_u \rightarrow X^3\Sigma^-_g$ Übergang als Herzberg II, und den $A'^3\Delta_u \rightarrow X^3\Sigma^-_g$ Übergang als Herzberg III- System (52).
Das Herzberg I System ist z.B. ein wichtiger Beitrag zum nächtlichen "airglow" (51). Diese Emission erfolgt durch die Rekombination der Sauerstoff-Atome, welche am Tage durch Photodissoziation in das sehr intensive Schumann - Runge Kontinuum gebildet wurden.
Die verbotenen Übergänge zwischen den g- und u-Zuständen waren im Laufe der Jahre Gegenstand einer Reihe von experimentellen Untersuchungen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Zeit vor 1970 ist bei Krupenie (52) zu finden.
Neben den drei Herzberg-Übergängen wird noch über den $A'^3\Delta_u \rightarrow a^1\Delta_g$ Übergang (Chamberlain System) berichtet.
Bei den neueren experimentellen Arbeiten wurden von T. G. Slanger (54, 55) die Emissionslinien in der Gasphase untersucht, und des weiteren gibt es noch experimentelle Matrixergebnisse (53, 57, 58). Hier sind die Sauerstoff-Moleküle in einem Edelgas-Kristallfeld bei tiefen Temperaturen eingebettet. Aus den experimentellen Untersuchungen sind die molekularen Parameter des $A^3\Sigma^+_u$ und $c^1\Sigma^-_u$ Zustandes gut bekannt. Bezüglich des $A'^3\Delta_u$ ist dies nicht der Fall.
Dies ist zum Teil dadurch gegeben, daß der $^3\Delta_u$ aus drei Unterniveau's ( $\Omega$= 3, 2, 1) besteht, welche durch die Spin-Bahn-Kopplung separiert sind.

Die Aufspaltung beträgt:

$$\Delta E = A \cdot \Lambda \cdot \Sigma$$

wobei A die phänomenologische Spin-Bahn-Kopplungskonstante ist, sodaß die Separation zwischen der $\Omega = 3$ und $\Omega = 1$ Komponente 4 A beträgt. Der zahlenmäßige Wert von A ist zwar bekannt, jedoch ist noch nicht geklärt, ob der $^3\Delta_u$ eine reguläre oder invertierte Aufspaltung besitzt.

Herzberg (49) nahm eine reguläre Aufspaltung an und neuere Untersuchungen (52, 55) gehen von einem invertierten Zustand aus. In Tabelle Nr. 17 sind die experimentell ermittelten molekularen Parameter der hier betrachteten drei u- und g-Zustände zusammengestellt.

Direkte experimentelle Messungen der Strahlungslebensdauer der oberen drei u- Zustände sind mir nicht bekannt.

Von Hasson (51, 56) wurde in dieser Richtung eine Arbeit über die absolute Intensitäts-Messung des $A^3\Sigma_u^+ \text{---} X^3\Sigma_g^-$ Absorptions-Überganges (Herzberg I - System) veröffentlicht.

Aus der von Hasson ermittelten Oszillatorenstärke und den Intensitätsverhältnissen der Linien anderer Übergänge zum Herzberg I System wurde von T.G. Slanger (54) die Lebensdauer der u-Zustände abgeschätzt.

Die so erhaltenen Lebensdauern sind:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $A^3\Sigma^+_u$ | | $\nu = 0 - 6$ | $\tau =$ 250 - 160 msec. |
| $A'^3\Delta_u$ | $\Omega = 1$ | $\nu = 0 - 6$ | $\tau =$ 5 - 50 sec |
| | $\Omega = 2$ | $\nu = 6$ | $\tau =$ 10 - 100 sec |
| $c^1\Sigma^-_u$ | | $\nu = 0 - 10$ | $\tau =$ 25 - 50 sec |

In der hier vorgestellten theoretischen Untersuchung werden die Spin-Bahn-Kopplungskonstanten und die Lebensdauern berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Auch wird die in einigen Arbeiten gestellte Frage nach den Übergangsmechanismen beantwortet.

So schreiben J. Goodman und L.E. Brus zum Beispiel (57): "Experimentelly, absorption into $A^3\Sigma^+_u$ (Herzberg I bands) dominates, the source of the transition dipole is not understood".

Die weitere Untersuchung wird zeigen, daß die Absorption vom $X^3\Sigma^-_g$ in den $A^3\Sigma^+_u$ seine Intensität über Spin-Bahn-Kopplung aus dem sehr intensiven Schumann - Runge System bezieht.

## VI. 1 Ab - initio Berechnung der $O_2$ Potentialkurven und Spin - Bahn - Kopplungen

Bei der zweiten CI - Berechnung des Sauerstoff-Moleküls wurden die Zustände mit einem größeren Aufwand als zuvor (viertes Kapitel) berechnet.

Als Atomorbitalbasis wurde die Dunning Kontraktion (32) des ( 10s, 6p / 5s, 4p) Basissatzes mit je einer d - Polarisationsfunktion ( $\alpha$(d) = 1.33) an jedem Zentrum und je einer s, p und d ( $\alpha$(s) = 0.032, $\alpha$(p) = 0.028, $\alpha$ (d) =0.015 Rydbergfunktion in der Bindungsmitte verwendet.

Die CI-Potentialkurven und alle Spin-Bahn-Matrixelemente wurden hier bezüglich des gleichen Basissatzes berechnet. Als Einteilchen-Molekülorbitale wurden hier Grundzustands-NO's gebildet. Hierzu wurde eine CI-Berechnung des Grundzustandes ohne "core orbitale" mit 15 Hauptkonfigurationen und 3 Wurzeln bei einer Selektionsschwelle von 3o $\mu$ H durchgeführt. Aus der Diagonalisierung der zugehörigen Dichtematrix folgt die Einteilchen NO-Basis. Der mit den MRD-CI-Programmen berechnete Störungsraum für die Entwicklung der Spin-Bahn gestörten Zustände, enthält bei den g-Zuständen:

$X\,^3\Sigma^-_g$ , $a\,^1\Delta_g$ , $b\,^1\Sigma^+_g$ , $2.\,^3\Sigma^-_g$ , $2.\,^1\Sigma^+_g$ ,

$1.\,^1\Pi_g$ , $2.\,^1\Pi_g$ , $1.\,^3\Pi_g$ und $2.\,^3\Pi_g$

Gegenüber der Berechnung im vierten Kapitel wurde jeweils ein zusätzlicher $^3\Sigma^-_g$ , $^1\Sigma^+_g$, $^1\Pi_g$ und $^3\Pi_g$ Zustand berechnet.
Der u-Zustandsraum besteht aus den Zuständen, welche sich aus der elektronischen $\ldots\sigma_g^2,\pi_u^3,\pi_g^3$ Konfiguration ergeben:

( $^1\Sigma^+_u$ ) , $\underline{A\,^3\Sigma^+_u}$ , $\underline{c\,^1\Sigma^-_u}$ , $B\,^3\Sigma^-_u$ , $^1\Delta_u$ , $\underline{A'\,^3\Delta_u}$

Da der $^1\Sigma^+_u$ über Spin-Bahn nur mit dem $B\,^3\Sigma^-_u$ wechselwirken kann, wurde er als einziger nicht berechnet.
Des weiteren wurde noch der $1.\,^1\Pi_u$ , $2.\,^1\Pi_u$ , $1.\,^3\Pi_u$ und $2.\,^3\Pi_u$ Zustand berechnet.
Alle 18 Zustände wurden mit den CI-Programmen zweimal berechnet, wobei bei beiden Berechnungen das $1\sigma_g$ und $1\sigma_u$ Orbital als "core orbital" gewählt wurde.

Bei der ersten Berechnung wurden bezüglich einer großen Selektionsschwelle von 25 μH kompakte Wellenfunktionen für die spätere Bestimmung der Spin-Bahn-Matrixelemente und Dipol-Übergangsmomente gebildet. Die Dimension der CI-Entwicklung beträgt bei dieser großen Schwelle zwischen 2000 und 6000 SAF's.

Die zweite CI-Berechnung mit einer kleineren Selektionsschwelle von 7.5 μH wurde nur zur Berechnung der energetischen Potentialkurven ausgeführt.

Die Dimension der CI-Entwicklungsräume steigt bei der kleinen Schwelle auf über 10000 SAF's.

Die Zweiteilung in kurze CI-Entwicklung der Wellenfunktionen und lange CI-Entwicklung der Energien ist durch die technischen Grenzen eines zügigen Rechenbetriebes gegeben. Die technischen Einzelheiten der CI-Berechnungen sind in Tabelle Nr. 18 zusammengestellt, und die berechneten $O_2$ Potentialkurven sind in Abbildung Nr. 12 gezeigt.

Zur Darstellung der Potentialkurven wurden an die berechneten Punkte einmal ein "spline-Fit" und einmal ein Polynom angepasst. Die hieraus folgenden molekularen Parameter sind in Tabelle Nr. 19 gezeigt.

Der Vergleich mit den experimentellen Werten zeigt, daß alle Zustände gut beschrieben wurden; so beträgt die Abweichung in den Gleichgewichtslagen $\Delta R \cong 0.03 - 0.13$ a.u. $\cong 0.02$ Å die Abweichung in den Schwingungsenergien liegt bei 100 $cm^{-1}$ und der Fehler in den Anregungsenergien ("Te") liegt zwischen 0.1eV und o.2eV.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß alle Zustände (auch die $\Pi_g$ ,$\Pi_u$ Zustände) innerhalb der üblichen Fehlergrenzen von theoretischen Potentialkurven beschrieben wurden. Auch zeigt der Vergleich mit einer anderen theoretischen Arbeit (59) dort die gleichen Abweichungen in Größe und Richtung. Bei dieser Untersuchung wurde bezüglich einer (5s, 3p, 2d) Slaterfunktionen Basis - Grundzustands NO's gebildet, welche die Basis für die CI-Berechnung von 62 verschiedenen $O_2$ Zuständen bilden.

Ebenso wurden in unserer Arbeitsgruppe bereits Berechnungen am $O_2$ Molekül durchgeführt (60, 61).

Diese Untersuchungen hatten jedoch eine andere Fragestellung (Rydberg-Valenz-Mischungen und der Schuman-Runge Übergang), sodaß diese keine direkten Vergleichswerte liefern.

Bezüglich der in Abbildung Nr. 12 gezeigten Potentialkurven sind noch zwei Punkte hervorzuheben:

a) neben den 6 Zuständen (durchgezogene Linien), zwischen denen die Übergänge berechnet werden, sind alle weiteren Störzustände als unterbrochene Linien gezeichnet. Zu diesen zählt auch der $B^3\Sigma^-_u$ , der einen sehr intensiven elektrischen Dipolübergang mit dem Grundzustand hat. (Schuman-Runge Bands)

b) Weiterhin ist der Verlauf der beiden $^3\Pi_g$ und $^1\Pi_g$ Zustände noch von Interesse. Betrachtet man den $1.^3\Pi_g$ , so ist er bei kurzen Abständen ein Rydbergzustand mit der elektronischen Konfiguration $\ldots\sigma_g^2,\pi_u^4,\pi_g^1,\sigma_g^1$ Ryd. Beim Abstand zwischen 2.1 und 2.3 a.u. wird er von einem Valenzzustand mit der Konfiguration $\ldots\ \sigma_g^1,\pi_u^4,\pi_g^3$ gekreuzt.

Nach der vermiedenen Kreuzung wird der $1.^3\Pi_g$ durch die Valenz, und der $2.^3\Pi_g$ durch die Rydberg-Konfiguration beschrieben. Zwischen 2.3 und 2.5 a.u. wird der Rydbergzustand von einem weiteren Valenzzustand gekreuzt, der die Konfiguration $...\sigma_g^2,\pi_u^3,\pi_g^2,\sigma_u^{*1}$ hat.
Bei einem Abstand von 3.1 a.u. kreuzen wiederum die beiden Valenzzustände.
Bei den $^1\Pi_g$ Zuständen sind die Verhältnisse vollkommen analog, wobei alle vermiedenen Kreuzungen sehr scharf sind.
Auf einem kleinen Abstandsintervall verändern die elektronischen Wellenfunktionen ihren Charakter vollständig.

## VI.2 Berechnung der Spin-Bahn-Kopplungen

Obwohl die elektronischen Wellenfunktionen für die Bindungslängen von 1.9 bis 4.1 a.u. berechnet wurden, sind die Spin-Bahn-Matrixelemente nur an den 7 Punkten zwischen 2.1 und 3.5 a.u. berechnet worden. Bei jedem Abstandspunkt sind minimal 25 verschiedene Spin-Bahn-Matrixelemente zu berechnen. Die minimale Anzahl bezieht sich darauf, daß die Matrixelemente, welche nicht mit den 6 zu störenden Zuständen zusammenhängen - wie z.B. alle Diagonalelemente der $^3\Pi$ Zustände - nicht berechnet werden.

Nachdem bei einem Abstand von 2.9 a.u. alle Matrixelemente mit den zuvor beschriebenen Wellenfunktionen berechnet wurden, hat sich gezeigt, daß diese noch zu lang sind. Denn die CPU-Zeit für die Berechnung eines Matrixelementes lag zwischen 15 und 3o Minuten.

Um den Aufwand bei den restlichen Matrixelementen in einem durchführbaren Rahmen zu halten, wurden alle CI-Wellenfunktionen verkürzt, wobei als Kriterium eine Überlappung mit der ungekürzten Wellenfunktion von 0.995 gewählt wurde. Die Wellenfunktionen hatten dann noch eine Länge von ca.1000 bis 1500 SAF's und die CPU-Zeit pro Matrixelement sank unter 5 Minuten. Der Verlauf der einzelnen Matrixelemente über den Abstandsbereich ist in den Abbildungen Nr. 13, 14 und 15 gezeigt, wobei die Matrixelemente bei 2.9 a.u., bei denen die ungekürzten Wellenfunktionen benutzt wurden, nicht vom Verlauf der übrigen abweicht.

Diese relative Unabhängigkeit von der Länge der CI-Entwicklung hatte sich auch schon bei vorhergehenden Untersuchungen gezeigt (9, 12, 13). Die Abbildung Nr. 13 zeigt den Verlauf der Matrixelemente innerhalb der $\Sigma$ und $\Delta$ Zustände; da diese bis auf den $2.^3\Sigma^-_g$ und $2.^1\Sigma^+_g$ über den Abstandsbereich ihre elektronische Konfiguration kaum ändern, sind die Verläufe recht konstant.Anders ist dieses bei den Matrixelementen zwischen den $\Pi_g$ und den $\Sigma_g$ bzw. $\Delta_g$ Zuständen (Abb. Nr. 14). Die Verläufe sind hier durch die vermiedenen Kreuzungen bei den $\Pi_g$ Zuständen geprägt. Die einzelnen $\Pi_g$ Konfigurationen bilden mit der $..\pi_u^4,\pi_g^2$ Konfiguration der $\Sigma_g$ bzw. $\Delta_g$ Zustände gleichförmige Matrixelemente (dünne gestrichelte Linien).

In der gleichen Weise, wie die $\Pi_g$ Zustände ihre elektronische Konfiguration verändern, springen nun auch die Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen den einzelnen Werten. Die Spin-Bahn-Kopplungen sind bei den g-Zuständen groß, dies ist durch den Umstand gegeben, daß die Haupt-Konfigurationen sich jeweils nur in einem Spinorbital zueinander unterscheiden. In diesen Fällen wird der Wert durch die zahlenmäßig großen Einelektronenintegrale bestimmt. ( 9)

Die Spin-Bahn-Kopplungen zwischen den $\Pi_u$ und den $\Sigma_u$ bzw. $\Delta_u$ Zuständen sind in Abbildung Nr. 15 gezeigt. Diese sind zum Teil zahlenmäßig viel kleiner, als die Matrixelemente zwischen den g-Zuständen. Hier unterscheiden sich die Hauptkonfigurationen der beiden Zustände jeweils in zwei Spinorbitalen.

Die großen Änderungen im Verlauf der Matrixelemente werden auch hier durch vermiedene Kreuzungen bestimmt, wobei sich der Kreuzungsbereich von 2.9 a.u. bis weit über 3.5 a.u. hinaus erstreckt. Die elektronische Konfiguration des ersten $\Pi_u$ Zustandes ist $...\sigma_g^2,\pi_u^4,\pi_g^1,\sigma_u^{*1}$ und die des zweiten $\Pi_u$ Zustandes ist $...\sigma_g^2,\pi_u^2,\pi_g^3,\sigma_u^{*1}$ Auch sind die $\Pi_u$ Zustände bei den weiteren Abständen nicht nur durch eine einzige Konfiguration bestimmt, so kommt z.B. die Konfiguration $..\sigma_g^1,\pi_u^3,\pi_g^2,\sigma_u^{*1}$ hinzu.

Somit ist der Verlauf der Matrixelemente nicht mehr so einfach zu verstehen, wie dies bei den $\Pi_g$ Zuständen der Fall war. Zusätzlich kommt noch ein Punkt hinzu, der bisher noch nicht betrachtet wurde, und dies ist die Phase der CI-Wellenfunktionen.

## VI. 2.1 CI - Phasen

Für die Energie eines Zustandes ist es natürlich vollkommen gleich, wie die Phasen der CI-Koeffizienten sind und ob sie sich von einem zum nächsten Abstandspunkt ändern. Dieses ist bei den Spin-Bahn- oder Übergangselementen nicht mehr der Fall; wenn sich die Phase ändert, so ändert sich auch deren Vorzeichen. Ein einfaches Beispiel hierzu ist die $B_{1u}$ - Komponente des $A'^3\Delta_u$ Zustandes; entsprechend der $..\pi_u^3,\pi_g^3$ Konfiguration hat sie die Form:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ +...\pi_{ux}^1,\pi_{gx}^1 - ...\pi_{uy}^1,\pi_{gy}^1 \}$$

Bei einigen Abstandspunkten hat jedoch die CI-Wellenfunktion eine Phase von (-1)

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ -...\pi_{ux}^1,\pi_{gx}^1 + ...\pi_{uy}^1,\pi_{gy}^1 \}$$

Entsprechend springt auch z.B. das berechnete Diagonalelement mit der $A_u$ - Komponente zwischen + 150 $cm^{-1}$ und - 15o $cm^{-1}$. Bei den gezeichneten Spin-Bahn-Matrixelementen ist die Phase bei allen Zuständen bis auf die der $\Pi_u$ -Zustände korrigiert worden. Somit bestimmt auch in Abb. Nr. 15 die Phasenlage der $\Pi_u$ Zustände den Verlauf der Spin-Bahn-Matrixelemente.

Auf die Übergangsmomente der verbotenen Übergänge hat die CI-Phase keinen Einfluß. Um dies zu zeigen, sei der verbotene Übergang zwischen den Zuständen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ betrachtet. In dem hier angewendeten Verfahren wird ein Satz von Entwicklungsfunktionen

$$\sum_k |k\rangle\langle k|$$

zur Darstellung des verbotenen Überganges eingeschoben,

sodaß für das Übergangsmoment folgt:

$$\mu_{a,b} = \sum_k \frac{\langle a \mid H_{so} \mid k \rangle}{\Delta E} \langle k \mid O \mid b \rangle + \sum_k \sum_l \frac{\langle a \mid H_{so} \mid k \rangle}{\Delta E} \langle k \mid O \mid l \rangle \frac{\langle l \mid H_{so} \mid b \rangle}{\Delta E}$$

Der Satz der Entwicklungsfunktionen entspricht der Vollständigkeitsrelation, wobei auf der einen Seite der Spin-Bahn- und auf der anderen Seite der elektronische Übergangsoperator steht. Ändert nun die Entwicklungsfunktion $|k>$ ihre Phase, so hat dies keine Auswirkung auf das Übergangsmoment "$\mu$" . Ändert $|a>$ oder $|b>$ seine Phase, so ändert $\mu$ sein Vorzeichen, jedoch der Betrag bleibt gleich.

Da in die Lebensdauer das Quadrat des Übergangsmomentes eingeht, haben die Phasenänderungen keinen Einfluß auf die Größe der Lebensdauer. Dieses gilt auch für die Beiträge, welche quadratisch im Spin-Bahn-Koeffizienten sind.

Zusammenfassend gilt: wenn die Spin-Bahn- und Übergangsmatrixelemente mit den gleichen CI-Wellenfunktionen berechnet werden, haben die Phasenänderungen keinen Einfluß auf die Lebensdauern. Verwendet man jedoch, wie im vierten Kapitel, zwei verschiedene AO-Basissätze, dann muß jeder Phasenunterschied bei den CI- und MO-Koeffizienten durch Multiplikation mit (-1) korrigiert werden.

## VI. 3 Berechnung und Beschreibung der elektronischen Übergänge.

Rein kombinatorisch sind aus den 1o verschiedenen Ω Komponenten der drei U-Zustände in die 6 Ω - Komponenten der drei G-Zustände 6o verschiedene Übergänge denkbar.
Da nicht alle erlaubt sind, und auch durch die ± Ω Entartung einige doppelt gezählt sind, bleiben 12 verbotene elektrische Dipolübergänge zwischen den Ω Komponenten der U- und G-Zustände zu berechnen. Dabei werden die Übergänge innerhalb der drei U-Zustände nicht betrachtet, da diese nur als magnetische Dipol- oder elektrische Quadrupolübergänge möglich sind.
In den drei nachfolgenden Abschnitten werden die Übergänge beim O-O Abstand von 2.9 a.u. beschrieben, und die Mechanismen analysiert. Alle Übergangsmechanismen sind in den Abbildungen Nr. 16, 17 u. 18 dargestellt. In diesen Abbildungen sind im oberen Teil die Ω Komponenten eines U-Zustandes mit ihren Spin-Bahn-Beimischungen und im unteren Teil die Ω Komponenten der drei G-Zustände mit ihren Beimischungen dargestellt.Die Spin-Bahn-Kopplungen sind durch einfache Linien, und die erlaubten elektrischen Dipolübergänge durch Doppellinien zwischen den einzelnen Ω Komponenten eingetragen.
Die spinverbotenen Übergänge setzen sich aus Beiträgen, welche linear oder quadratisch im Spin-Bahn-Koeffizienten sind, zusammen.

Die Abbildungen sind nun so zu verstehen, daß ein linearer Beitrag von der Ω Komponente des Anfangszustandes über eine Spin-Bahn, und eine Dipol-Linie zur Ω Komponente des Endzustandes führt. Ein quadratischer Beitrag geht über eine Spin-Bahn-, eine Dipol-, und wieder über eine Spin-Bahn-Linie zum Endzustand.

In den Abbildungen sind die $^3\Pi$ Zustände als reguläre Zustände gezeichnet, da die diagonalen Spin-Bahn-Kopplungen nicht berechnet wurden, und somit die richtige Reihenfolge der Komponenten nicht vorliegt.

Beim $X\,^3\Sigma_g^-$ , $A'\,^3\Delta_u$ und $A\,^3\Sigma^+_u$ sind die aufgespaltenen Ω Komponenten in der berechneten Reihenfolge gezeichnet.

## VI. 3.1 Die Übergänge aus dem $c\,^1\Sigma^-_u$

Der Übergangsmechanismus ist in Abbildung Nr. 16 dargestellt. Bei den Ω=0 Komponenten bezeichnet der Zusatz "+, -" nicht die Parität, sondern bezeichnet das Verhalten der Wellenfunktion bei einer gemeinsamen Spiegelung von Orts- und Spinfunktion an einer beliebigen Ebene, welche die Kernverbindungsachse enthält.

Vernachlässigt man die G-U-Symmetrie, so wird in der $C_{2v}$ - Untergruppe das Symmetrieverhalten bezüglich der Spiegelung an einer Ebene, welche die Kernverbindungsachse enthält,

durch die irreduziblen Darstellungen $A_1$ und $A_2$ ausgedrückt. In der $C_{2v}$ Untergruppe transformieren sich die Ortsfunktionen und die $m_s$-Komponenten der Singulett und Triplett-Spinfunktionen in der folgenden Weise (9):

$A_1$ : $\Sigma^+$ ; $| s=0,m_s=0 >$

$A_2$ : $\Sigma^-$ ; $| s=1,m_s=0 >$

$B_1$ : $\Pi_x$ ; $| s=1,m_s=1 > + | s=1,m_s=-1 >$

$B_2$ : $\Pi_y$ ; $| s=1,m_s=1 > - | s=1,m_s=-1 >$

Dann folgt bei gemeinsamer Spiegelung von Orts- und Spinfunktion:

$0^+$ $(A_1)$ haben : $^1\Sigma^+$ , $^3\Sigma^-$ , { $^3\Pi^+ m_s=-1$ - $^3\Pi^- m_s=+1$ }

$0^-$ $(A_2)$ haben : $^1\Sigma^-$ , $^3\Sigma^+$ , { $^3\Pi^+ m_s=-1$ + $^3\Pi^- m_s=+1$ }

Der Spin-Bahn-Operator ist invariant bei der obigen Spiegelung; somit kann er nicht von $0^+$ auf $0^-$ wechseln.

Bei den elektrischen Dipolübergängen tritt bei den Übergängen mit dem $R_o = R_z$ Operator auch kein Wechsel zwischen $0^+$ und $0^-$ auf, denn der $R_z$ Operator liegt auf der Kernverbindungsachse, und ist somit auch invariant.

Der $R_{+1}$ und $R_{-1}$ Operator steht senkrecht auf der Kernverbindungsachse und dann sind Übergänge zwischen den $\Omega = 0^+$ , $0^-$ und $\Omega = \pm 1$ Komponenten möglich.

Diese Überlegungen sind die Verfeinerungen der $\Sigma^+ \not\leftrightarrow \Sigma^-$ Auswahlregel, unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung: d.h., die genähert gültige $\Sigma^+ \not\leftrightarrow \Sigma^-$ Auswahlregel wird in dem höheren Näherungsgrad (Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplungen) nicht vollständig aufgehoben, und es sind die Übergänge zwischen den $\Omega = 0^+$ und $\Omega = 0^-$ Komponenten weiterhin verboten.

Dieses führt nun dazu, daß ausgehend vom $c^1\Sigma_u^-$ - Zustand nur ein Übergang in den Grundzustand möglich ist.

$$\underline{\text{U1} \quad : \quad c^1\Sigma_u^- \longrightarrow X^3\Sigma_g^- \; m_s = \pm 1}$$

Der Übergang in $b^1\Sigma_g^+$ bleibt weiterhin verboten.

Der Übergang vom $c^1\Sigma_u^-$ zum $X^3\Sigma_g^-$ $m_s = \pm 1$ hat zwei Beiträge, welche linear im Spin-Bahn-Koeffizienten sind; der erste verläuft vom $c^1\Sigma_u^-$ über einen Dipolübergang zum $^1\Pi_g$ und von hier aus über Spin-Bahn-Kopplung zum Grundzustand. Der zweite Beitrag verläuft zuerst über Spin-Bahn-Kopplung zum $^3\Pi_u$ und von hier über einen Dipolübergang zum Grundzustand.

Bei der numerischen Berechnung werden aus den beiden Beiträgen vier Anteile, da jeweils zwei $^3\Pi_u$ und zwei $^1\Pi_g$ Zustände berücksichtigt werden.

Beim Abstand von 2.9 a.u. hat das berechnete Übergangsmoment den Wert:

$$\mu_{U1} = 0.078 \cdot 10^{-3} \text{ a.u.}$$

sodaß für die spontane Emission eine Lebensdauer von

$$\tau(c^1\Sigma_u^-) = 6 \text{ sec.}$$

berechnet wurde, wobei hier, wie bei allen folgenden Werten die beim Abstand von 2.9 a.u. berechneten Energiedifferenzen berücksichtigt wurden.

## VI. 3.2 Die Übergänge aus dem $A'^3\Delta_u$

Die Mechanismen, welche den $A'^3\Delta_u$ Zustand entvölkern, sind in Abb. Nr. 17 dargestellt, wobei der $^3\Delta_u$ als invertierter Zustand berechnet wurde, so wie es auch in neueren experimentellen Untersuchungen vermutet wird.

Bei einem Abstand von 2.9 a.u. wurde eine Spin-Bahn-Kopplungskonstante "A" ( $\Delta E = A \cdot \Lambda \cdot \Sigma$ ) von

$$A = -73.9 \quad cm^{-1}$$

berechnet. Dieses Ergebnis stimmt mit den experimentellen Werten gut überein; so wurde von J. Goodman und L.E. Brus (57) in eine $N_2$ Matrix für die untersten Schwingungsniveau's eine Kopplungskonstante von

$$|A| = 75 \quad cm^{-1}$$

ermittelt.

Die drei aufgespaltenen $\Omega$ Komponenten werden durch vollkommen unterschiedliche Mechanismen entvölkert. Den einfachsten besitzt die $\Omega = \pm 3$ Komponente, hier gibt es nur einen Übergang:

$$\underline{U2 \quad : \quad A'^3\Delta_u \; (\Omega = 3) \longrightarrow a^1\Delta_g}$$

Der Weg verläuft über eine Dipollinie (durchgezogene Doppellinie in Abb. Nr. 17) zum $^3\Pi_g$ und von hier über Spin-Bahn-Kopplung zum $a^1\Delta_g$ Das berechnete Übergangsmoment beträgt:

$$\mu_{U2} = 0.4 \cdot 10^{-3} \quad a.u.$$

für die Lebensdauer folgt dann:

$$\tau(A'^3\Delta_u \; \Omega = \pm 3) = 1 \; sec.$$

Die $\Omega = \pm 2$ Komponente wird durch zwei Übergänge entvölkert.

U3 : $A'^3\Delta_u(\Omega=\pm 2) \longrightarrow X^3\Sigma^-_g \ (m_s=\pm 1)$

U4 : $A'^3\Delta_u(\Omega=\pm 2) \longrightarrow a^1\Delta g \ \ (\Omega=\pm 2)$

Die Beiträge zu beiden Übergängen sind in Abb.Nr. 17 durch gestrichelte Dipollinien gekennzeichnet. So verläuft der Übergang U 3 über zwei Wege, der erste führt über eine Dipollinie zum $^3\Pi_g$ und dann über Spin-Bahn zum Grundzustand. Der zweite Weg verläuft über Spin-Bahn-Kopplungen zum $^3\Pi_u$ und von hier über eine Dipollinie zum Grundzustand.

Das berechnete Übergangsmoment beträgt:

$$\mu_{U3} = 0.23 \cdot 10^{-3} \text{ a.u.}$$

und für die Lebensdauer folgt:

$$\tau_{U3} = 1.2 \text{ sec.}$$

Der Übergang U 4 hat nur einen Beitrag, dieser verläuft vom $^3\Delta_u(\Omega=\pm 2)$ über Spin-Bahn-Kopplung zum $^1\Delta_u$ Zustand, und dann von hier über einen elektrischen Dipolübergang zum $a^1\Delta_g$

Für das Übergangsmoment und die Lebensdauer folgt dann:

$$\mu_{U4} = 0.22 \cdot 10^{-3} \text{ a.u.}$$

$$\tau_{U4} = 3.5 \text{ sec.}$$

Aus den Übergängen U3 und U4 ergibt sich für die $\Omega = \pm 2$ Komponenten eine Lebensdauer von:

$$\tau(A'^3\Delta_u \ \Omega=\pm 2) = 1.2 \text{ sec.}$$

Das $\Omega = \pm 1$ Niveau wird durch drei Übergänge entvölkert, welche durch die strich-punktierten Dipollinien in Abb. 17 gekennzeichnet sind.

U5 : $A'^3\Delta_u(\Omega=\pm 1) \longrightarrow X^3\Sigma^-_g \ (m_s=0)$

U6 : $A'^3\Delta_u(\Omega=\pm 1) \longrightarrow a^1\Delta_g \ (\Omega=\pm 2)$

U7 : $A'^3\Delta_u(\Omega=\pm 1) \longrightarrow b^1\Sigma^+_g$

Die Übergänge U5, U7 haben zwei Beiträge und der Übergang U6 hat einen Beitrag. Die berechneten Übergangsmomente und Lebensdauern betragen:

$\mu_{U5} = 0.24 \cdot 10^{-3}$ a.u.

$\mu_{U6} = 0.04 \cdot 10^{-3}$ a.u.

$\mu_{U7} = 0.26 \cdot 10^{-3}$ a.u.

$\tau_{U5} = 1.12$ sec.

$\tau_{U6} = 90.$ sec.

$\tau_{U7} = 4.8$ sec.

Für das $\Omega= \pm 1$ Niveau des $A'^3\Delta_u$ Zustandes ist dann eine Lebensdauer von

$\tau(A'^3\Delta_u \ \Omega=\pm 1) = 1.0$ sec.

zu erwarten.

## VI. 3.3 Die Übergänge aus dem $A^3\Sigma^+_u$

In der gleichen Weise, wie der $X^3\Sigma^-_g$ durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung in der zweiten Ordnung der Störungstheorie in die $\Omega=0^+$ und $\Omega=\pm 1$ Komponenten aufgespalten wird, erfolgt eine Aufspaltung beim $A^3\Sigma^+_u$ (9).

Beim Grundzustand erfolgt die Aufspaltung im wesentlichen durch die Spin-Bahn-Kopplung,(Abb. Nr. 13) zwischen den $\Omega=0^+$ Komponenten des $X^3\Sigma^-_g$ und des $b^1\Sigma^+_g$ Zustandes, dies führt dazu, daß die $\Omega=0^+$ Komponente unter den $\Omega=\pm 1$ Komponenten liegt.

Beim $A^3\Sigma^+_u$ koppeln die $\Omega=0^-$ Komponenten des $c^1\Sigma^-_u$ und die des $A^3\Sigma^+_u$. Aus der umgekehrten Zustandsreihenfolge folgt hier, daß die $\Omega=0^-$ Komponente über den $\Omega=\pm 1$ Komponenten liegt.

Bei einem Abstand von 2.9 a.u. beträgt der berechnete Spin-Bahn-Aufspaltungsparameter (9)

$$\lambda^{s.o.}\ (^3\Sigma^+_u) \quad = -\ 4.26 \quad cm^{-1}$$

Hierbei fehlt noch der Beitrag der Spin-Spin-Kopplung, welcher nicht berechnet wurde. Nimmt man an, daß dieser gleich groß ist, wie beim Grundzustand (9)

$$\lambda^{s.s.}\ (^3\Sigma^-_g) \quad = \quad 0.75 \quad cm^{-1}$$

dann ergibt sich ein theoretischer Wert von

$$\lambda(A^3\Sigma^+_u) \quad \sim \ 5.0 \quad cm^{-1}$$

welcher sich gut mit dem experimentellen Wert von $\lambda^{exp.} = 4.9 cm^{-1}$ vergleicht. (52)

Die Übergangsmechanismen, welche die aufgespaltenen $\Omega$ Komponenten entvölkern, sind in Abb. Nr. 18 gezeigt.

Das $\Omega=\pm 1$ Niveau des $A^3\Sigma^+_u$ wird von vier Übergängen entvölkert.

| | | | |
|---|---|---|---|
| U8 | : $A^3\Sigma^+_u(\Omega=\pm 1)$ | ⟶ $X^3\Sigma^-_g$ | $(\Omega=0^+)$ |
| U9 | : $A^3\Sigma^+_u(\Omega=\pm 1)$ | ⟶ $X^3\Sigma^-_g$ | $(\Omega=\pm 1)$ |
| U10 | : $A^3\Sigma^+_u(\Omega=\pm 1)$ | ⟶ $a^1\Delta_g$ | $(\Omega=\pm 2)$ |
| U11 | : $A^3\Sigma^+_u(\Omega=\pm 1)$ | ⟶ $b^1\Sigma^+_g$ | $(\Omega=0^+)$ |

Der wichtigste und interessanteste Übergang ist U9, hier koppelt der $A^3\Sigma^+_u$ über Spin-Bahn mit dem $B^3\Sigma^-_u$ Zustand. Das Spin-Bahn-Matrixelement ist mit ca. 2o $cm^{-1}$ relativ klein, und mit einem energetischen Abstand von ca. 2 eV liegen sie auch nicht sehr dicht nebeneinander. Jedoch der elektrische Dipolübergang vom $B^3\Sigma^-_u$ zum $X^3\Sigma^-_g$ Grundzustand ist sehr intensiv. Das Übergangsmoment $\mu(B^3\Sigma^-_u \longrightarrow X^3\Sigma^-_g)$ ist um einen Faktor 5 - 10 größer als die Übergangsmomente zwischen den $\Sigma$ bzw. $\Delta$ und den $\Pi$ Zuständen, welche bei den übrigen verbotenen Übergängen die Zwischenstation bilden.

Die Übergangsmomente und Lebensdauern betragen:

$\mu_{U8} = 0.21 \cdot 10^{-3}$ a.u.

$\mu_{U9} = 0.83 \cdot 10^{-3}$ a.u.

$\mu_{U10} = 0.26 \cdot 10^{-3}$ a.u.

$\mu_{U11} = 0.18 \cdot 10^{-3}$ a.u.

$\tau_{U8} = 1.4$ sec.

$\tau_{U9} = 0.08$ sec.

$\tau_{U10} = 2.2$ sec.

$\tau_{U11} = 8.7$ sec.

Aus allen vier Übergängen ergibt sich eine Lebensdauer für das $\Omega = \pm 1$ Niveau des $A^3\Sigma^+_u$ von:

$\tau(A^3\Sigma^+_u\ \Omega=\pm 1) = 0.075$ sec.

Dieses ist das Niveau mit der kürzesten Lebensdauer von allen drei U-Zuständen; seine Lebensdauer ist um einen Faktor 15 kleiner als die des $A'^3\Delta_u$ Zustandes, und um den Faktor 8o kleiner als die des $c^1\Sigma^-_u$ Zustandes.

Die $\Omega = 0^-$ Komponente hat die gleichen Eigenschaften, wie die des $c^1\Sigma^-_u$ Zustandes, sodaß hier auch nur ein Übergang möglich ist:

$$U12 \quad : \quad A^3\Sigma^+_u(\Omega=0^+) \longrightarrow X^3\Sigma^-_g \quad (\Omega=\pm 1)$$

Es sind zwei Wege möglich, die über die $^3\Pi_g$ bzw. $^3\Pi_u$ Zustände verlaufen, die Dipollinien sind in Abb. Nr. 18 gestrichelt gezeichnet.

Die berechneten Werte für Übergangsmoment und Lebensdauer betragen:

$$\mu_{U12} = 0.21 \cdot 10^{-3} \quad \text{a.u.}$$

$$\tau(A^3\Sigma^+_u \; \Omega=0^-) = 0.66 \text{ sec.}$$

## VI.3.4 Berechnung der Übergangsmomente als Funktion des Abstandes

Die Übergangsmomente der 12 verbotenen Übergänge (U1 - U12) wurden bei den 7 Abstandspunkten von 2.1 bis 3.5 a.u. berechnet. In den Abbildungen Nr. 19, 2o u. 21 sind die berechneten Übergangsmomente als Funktion des Abstandes gezeichnet.

Beim Betrachten der Übergangsmomente fallen zwei Punkte auf:

a) Die Übergangsmomente werden zu größeren Abständen hin alle kleiner. Diese Tendenz ist nicht durch die Spin-Bahn-Koeffizienten geprägt, sondern es werden bei den weiteren

Abständen alle elektrischen Dipol- Übergangsmomente kleiner.

b) Bei den kleinen Abständen (2.1, 2.3 a.u.) nehmen einige Übergangsmomente auch leicht ab. Dieser Umstand ist durch die Rydberg-Valenz-Kreuzungen bei den $^1\Pi$ Zuständen gegeben. Im Raum der Entwicklungszustände fehlt durch diese Kreuzungen ein Valenzzustand und wird durch einen Rydbergzustand ersetzt. Diese haben mit den $^1\Sigma$ und $^1\Delta$ Valenzzuständen nicht nur viel kleinere Spin-Bahn-Kopplungen, sondern auch die erlaubten elektrischen Dipolübergangsmomente sind um ca. einen Faktor 10 kleiner..

## VI.4. Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit experimentellen Daten

Bei Absorptions-Übergängen treten zwei Gruppen auf, die Übergänge, die im $\Omega = 0^+$ und die Übergänge, die im $\Omega = \pm 1$ Niveau des Grundzustandes beginnen.

Da die Übergangsmomente nur leicht mit dem Abstand variieren, ist die Franck-Condon - Näherung anwendbar. In diesem Fall sind nur die Übergangsmomente beim Gleichgewichtsabstand des Grundzustandes (2.3 a.u.) von Bedeutung. Von den 12 verbotenen Übergängen sind die folgenden 6 Absorptions-Übergänge möglich:

Aus dem $\Omega = 0^+$ Niveau:

U5 : $A^3\Delta_u$ $(\Omega=\pm 1)$ $\mu_{U5} = 0.33 \cdot 10^{-3}$ a.u.

U8 : $A^3\Sigma^+_u$ $(\Omega=\pm 1)$ $\mu_{U8} = 0.24 \cdot 10^{-3}$ a.u.

und aus dem $\Omega = \pm 1$ Niveau:

U1 : $c^1\Sigma^-_u$ $(\Omega=0^-)$ $\mu_{U1} = 0.21 \cdot 10^{-3}$ a.u.

U3 : $A'^3\Delta_u$ $(\Omega=\pm 2)$ $\mu_{U3} = 0.33 \cdot 10^{-3}$ a.u.

U9 : $A^3\Sigma^+_u$ $(\Omega=\pm 1)$ $\mu_{U9} = 1.04 \cdot 10^{-3}$ a.u.

U12 : $A^3\Sigma^+_u$ $(\Omega=0^-)$ $\mu_{U12} = 0.24 \cdot 10^{-3}$ a.u.

Aus den Übergangsmomenten berechnen sich die Oszillatorenstärken "f" nach (24)

$$g \cdot f = 3.0376 \cdot 10^{-6} \cdot \Delta E \cdot |\mu|^2 \qquad \{47\}$$

mit $\Delta E$ in $cm^{-1}$ und $\mu$ in a.u.

Unter Verwendung der berechneten Energiedifferenzen und Übergangsmomenten folgt für die Oszillatorenstärken:

U5 : $f(U5) = 0.32 \cdot 10^{-7}$

U8 : $f(U8) = 0.18 \cdot 10^{-7}$

U1 : $f(U1) = 0.06 \cdot 10^{-7}$

U3 : $f(U3) = 0.16 \cdot 10^{-7}$

U9 : $f(U9) = 1.6 \cdot 10^{-7}$

U12 : $f(U12) = 0.09 \cdot 10^{-7}$

Die benutzten Energiedifferenzen sind:

$A^3\Sigma^+_u$ : $\Delta E = 50110\ cm^{-1}$

$A'^3\Delta_u (\Omega=\pm 1)$ : $\Delta E = 49150\ cm^{-1}$

" $(\Omega=\pm 2)$ : $\Delta E = 49000\ cm^{-1}$

$c^1\Sigma^-_u$ : $\Delta E = 46280\ cm^{-1}$

Somit liegt das Absorptionsmaxima bei allen U-Zuständen im Photodissoziations-Kontinuum (Abb.Nr. 12). Für das Herzberg I-System (Übergang $U_9$) wurde von V. Hasson und R.W.Nicholls (56) die Oszillatorenstärke bei einer absoluten Absorptionsmessung bestimmt, sie geben einen Wert von

$$f_{el}^{abs.} \sim 1. \cdot 10^{-7}$$

an. Die Übereinstimmung zwischen experimentellem und theoretischem Wert ist sehr gut, wenn man bedenkt, daß es sich hier um einen schwachen Übergang handelt.

Zum Vergleich beträgt die Oszillatorenstärke des erlaubten Schumann - Runge Überganges $f_{el}^{abs.} \sim 2 \cdot 10^{-1}$

Abschließend sei noch bemerkt, daß keine Absorptionen in die $\Omega=\pm 3$ Komponente des $^3\Delta_u$ Zustandes vorkommen, jedoch sonst in allen $\Omega$ Komponenten der U-Zustände Absorptionen möglich sind.

Bei den Emissionsübergängen aus den U-Zuständen sind die Übergangsmomente beim Abstand von 2.9 a.u. wichtig, und die entsprechenden Lebensdauern sind in den vorhergehenden Abschnitten angegeben worden. Wählen wir aus den 12 möglichen Übergängen diejenigen aus, welche die einzelnen $\Omega$ Komponenten der U-Zustände am schnellsten entvölkern, so bleiben die folgenden 6 Übergänge übrig:

U1 : $c^1\Sigma_u^-(\Omega=0^-)$ —— $X^3\Sigma_g^-(\Omega=\pm 1)$ $\tau = 6$ sec

U2 : $A'^3\Delta_u(\Omega=\pm 3)$ —— $a^1\Delta_g(\Omega=\pm 2)$ $\tau = 1.0$ sec

U3 : $A'^3\Delta_u(\Omega=\pm 2)$ —— $X^3\Sigma_g^-(\Omega=\pm 1)$ $\tau = 1.2$ sec

U5 : $A'^3\Delta_u(\Omega=\pm 1)$ —— $X^3\Sigma_g^-(\Omega=0^+)$ $\tau = 1.1$ sec

U9 : $A^3\Sigma_u^+(\Omega=\pm 1)$ —— $X^3\Sigma_g^-(\Omega=\pm 1)$ $\tau = 0.08$sec

U12 : $A^3\Sigma_u^+(\Omega=0^-)$ —— $X^3\Sigma_g^-(\Omega=\pm 1)$ $\tau = 0.6$ sec

Von diesen sind die Übergänge (U1, U2, U3, U9) in den Emissions-Spektren aus der experimentellen Arbeit von T.G.Slanger (54) zu finden.

Der Übergang U5 wurde nach den Ergebnissen dieser Arbeit (Kap. VI.5) im Spektrum beobachtet, konnte jedoch nicht zugeordnet werden. Die Linien des Überganges U12 wird man neben den viel intensiveren Linien des Überganges U9 nicht beobachten können.

Der Übergang U2 wurde von Slanger nach den Ergebnissen dieser Arbeit falsch zugeordnet. Er ordnete die Emissionen des Überganges U2 dem Übergang

U6 : $A'^3\Delta_u(\Omega=\pm 1)$ —— $a^1\Delta_g(\Omega=\pm 2)$ $\tau = 90.$ sec

zu. Aus den drei folgenden Gründen ist diese Zuordnung nicht richtig:

a) Der Vergleich der Lebensdauern

U2 : $\tau \sim 1$ sec.

U6 : $\tau \sim 90$ sec.

zeigt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit des Überganges U6 viel zu klein ist, um neben den anderen Übergängen mit der beobachteten Intensität auftreten zu können.

b) Slanger's Zuordnung stützt sich auf die Überlegung:
" daß für diesen Übergang der $^3\Delta_u$ Zustand, Singulett-Charakter erhalten muß, und die einzige $\Omega$ Komponente, die durch Spin-Bahn-Kopplung mit den $^1\Pi_u$ Zuständen, Singulett-Charakter erhalten kann, ist die $\Omega=\pm 1$ Komponente."
In der gleichen Weise erhält aber auch die $\Omega=\pm 2$ Komponente durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung mit dem $^1\Delta_u$ Zustand Singulett-Charakter.
Diese Überlegung gilt für den Übergang U6 oder U4, jedoch beim Übergang U2 erhält der $a^1\Delta_g$ durch Spin-Bahn-Kopplung mit den $^3\Pi_g$ Zuständen Triplett-Charakter.
Wie die Abbildungen Nr. 14 und 15 zeigen, sind die Spin-Bahn-Kopplungen bei den G-Zuständen viel größer als diejenigen bei den U-Zuständen, und somit wird auch der Übergang U2 viel intensiver als der Übergang U6 oder U4.

c) Unter Voraussetzung eines invertierten $^3\Delta_u$ Zustandes (55) ist mit der neuen Zuordnung auch die Diskrepanz in den verschiedenen experimentellen Anregungsenergien aufgehoben.
Slanger ermittelt aus den Emissionsspektren ein $T_{oo}$ von 34 213 $cm^{-1}$, die mit der Lage der $\Omega=\pm 3$ Komponente übereinstimmt, wenn man den Literaturwert (52) von $T_{oo}=34\ 319$ $cm^{-1}$ für die $\Omega=\pm 2$ Komponente bei einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 150 $cm^{-1}$ als Vergleich wählt.
In der Arbeit von Slanger wird noch ein zusätzlicher Übergang

$$c^1\Sigma^-_u \longrightarrow a^1\Delta_g$$

angegeben.

Ohne Berücksichtigung der molekularen Rotation kann dieser Übergang, dessen Linien sich auch nur sehr schwach in den Spektren zeigen, theoretisch nicht erklärt und berechnet werden. Solange nur die Kopplung von Elektronen Spin und Bahndrehimpuls betrachtet wird, bleibt dieser Übergang weiterhin verboten.
Dieser mit dem hier verwendeten Modell nicht erklärbare Übergang wurde auch von zwei anderen Gruppen (53, 57) in einer Xe-Matrix beobachtet. In einer Arbeit (53) wird das Auftreten des Überganges so interpretiert, daß in der Edelgas-Matrix das Kristallfeld den Bahndrehimpuls verändert, und somit die $\Delta S = 0$ Auswahlregel viel strenger als die $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ Auswahlregel erhalten ist.

## VI. 5 Berechnung des Schwingungsspektrums

Am Anfang dieses Kapitels wurde die Berechnung der elektronischen Potentialkurven und im vorletzten Abschnitt die Berechnung der Übergangsmomente als Funktion des Abstandes beschrieben.
Der letzte und abschließende Schritt, welcher diese Ergebnisse miteinander verbindet, ist die Berechnung eines theoretischen Schwingungsspektrums, welches alle 12 Emissionsübergänge aus den drei U-Zuständen enthält.

Im ersten Kapitel wurde bereits für die Übergangsmomente unter Berücksichtigung der Schwingungsbewegung (Gl.4) die Relation

$$\mu_{e'\nu'e''\nu''} = \langle \Psi_{\nu''} | \underbrace{\langle \Psi_{e''} | M_e | \Psi_{e'} \rangle}_{\mu_e(R)} | \Psi_{\nu'} \rangle$$

angegeben.

Solange sich das elektronische Übergangsmoment "$\mu_e(R)$" nur leicht mit dem Kernabstand ändert, kann die Schwingungsintegration vorgezogen werden, und es folgt für die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$I^{e'e''}_{\nu'\nu''} = N \cdot (\Delta E_{e'\nu'e''\nu''})^3 \cdot F \cdot | \mu_e(R_o) |^2 \qquad \{48\}$$

mit $F = | \langle \Psi_{\nu'} | \Psi_{\nu''} \rangle |^2$ = Franck-Condon-Faktoren

In den anderen Fällen wird das elektronische Übergangsmoment über die Schwingungsfunktionen gemittelt, und es gilt:

$$I^{e'e''}_{\nu'\nu''} = N \cdot (\Delta E_{e'\nu'e''\nu''})^3 \cdot | \mu_{e'\nu'e''\nu''} |^2 \qquad \{49\}$$

Unter Voraussetzung der Franck-Condon-Näherung (Gl. 48) wurde das Schwingungsspektrum für den Übergang U1

$$c^1\Sigma^-_u \longrightarrow X^3\Sigma^-_g \qquad \nu' = 0 \; ; \; \nu'' = 0 - 15$$

berechnet.

Das Ergebnis ist im Vergleich mit dem experimentellen Spektrum von T.G. Slanger (54) in Abbildung Nr. 22 gezeigt.

Der Vergleich zeigt, daß das berechnete Spektrum - gegenüber dem experimentellen - in seiner energetischen Lage um ca. 1400 $cm^{-1}$ verschoben ist. Dieser Fehler entsteht durch die nicht ausreichende Genauigkeit der theoretischen Potentialkurven. Aber selbst von sehr guten theoretischen Potentialkurven kann man nicht erwarten, daß sie die energetische

Lage der höheren Schwingungsniveau's bis auf wenige $cm^{-1}$ richtig wiedergeben.

Um diese Genauigkeit zu erreichen, kann man experimentelle Ergebnisse in die Berechnung mit einbeziehen. So erhält man aus den experimentellen Werten für "$T_e, \omega_e$" und "$\omega_e x_e$" die energetische Lage aller Schwingungsniveau's, und somit auch die in Gl. 48 oder 49 benötigten Energiedifferenzen

$$E_{e,\nu} = T_e + E_{vib}$$
$$= T_e + \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \omega_e + \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e x_e \qquad \{50\}$$

Der zweite Punkt, bei dem experimentelle Ergebnisse verwendet werden können, sind die Potentialkurven, welche die Schwingungsfunktionen und die Franck-Condon-Überlappungen bestimmen. Für die Potentialkurven gibt es drei verschiedene Möglichkeiten:

Als erstes kann man die berechneten Potentialkurven verwenden, und durch Verschieben auf der Abstandsachse die Fehler in den Gleichsgewichtslagen kompensieren. Dies wäre bei den drei U-Zuständen z.B. durchführbar.

Die zweite Möglichkeit sind die Morse-Potentialkurven, welche sich aus den experimentellen Werten für $D_e$, $R_e$ und $\omega_e$ bestimmen lassen

$$U(R) = T_e + D_e \{ 1 - \exp(-\beta( R - R_e )) \}^2 \qquad \{51\}$$

$$\text{mit} \qquad \beta = \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}} \cdot \omega_e$$

Die dritte und genaueste Alternative ist die Verwendung von RKR - Potentialkurven. Bei der RKR - Methode werden für die experimentell ermittelten Schwingungsniveau's die quantenmechanischen Äquivalenten zu den klassischen Umkehrpunkten

bestimmt, welche dann den Potentialverlauf beschreiben.
In der Abbildung Nr. 23 sind die drei Möglichkeiten miteinander verglichen. Die eingezeichneten Schwingungsniveau's wurden nach Gleichung 5o berechnet. In der Abbildung werden auch die Schwachstellen der berechneten Potentialkurven deutlich.
So wird im allgemeinen bei theoretischen Potentialkurven die Dissoziationsenergie als zu klein berechnet - ein Fehler von 0.4 eV gilt hier als befriedigend oder gut.
Liegt der energetische Nullpunkt im Minimum des Grundzustandes, so wird die Anregungsenergie der U-Zustände zu klein, da ihr Minimum nur leV unter dem Dissoziationslimit liegt.
Weiterhin sind die berechneten Potentialkurven zu flach, dies führt dazu, daß der Schwingungsparameter $\omega_e$ zu klein wird.
Mit den Morse Potentialkurven wird zwar die Dissoziationsenergie richtig beschrieben, aber bei den größeren Abständen sind sie auch zu flach.
Somit können bei den drei G-Zuständen weder die berechneten noch die Morse Potentialkurven die höheren Schwingungsniveaus richtig beschreiben. Die einzigen Potentialkurven, welche diese Niveau's gut beschreiben, sind die RKR - Kurven.

Von den hier betrachteten Zuständen sind in dem Tabellenwerk von Krupenie (52) nur die RKR - Potentiale des

$X^3\Sigma^-_g$ , $a^1\Delta_g$ , $b^1\Sigma^+_g$ , und $A^3\Sigma^+_u$

Zustandes angegeben, wobei die RKR - Potentiale des $a^1\Delta_g$ und $b^1\Sigma^+_g$ nur bis zum dritten Schwingungsniveau vorliegen.

Um für die 6 betrachteten Zustände eine einheitliche Beschreibung zu erhalten, wurde der folgende Weg eingeschlagen:

a) Für den $X^3\Sigma^-_g$ und $A^3\Sigma^+_u$ wurden die experimentellen RKR-Potentiale (52) benutzt.

b) Für den $a^1\Delta_g, b^1\Sigma^+_g, c^1\Sigma^-_u$ und $A'^3\Delta_u$ ($\Omega$=1,2,3) Zustand wurde mit Hilfe der Gleichung (5o) die energetische Lage der Schwingungsniveau's bestimmt. Bezüglich dieser Schwingungsenergien wurden dann die jeweiligen RKR-Potentiale berechnet. In diesen Potentialkurven sind dann als experimentelle Eingangsinformation die molekularen Parameter

$T_e$ , $\omega_e$ , $\omega_e x_e$ , $B_e$ , $\alpha_e$ und $D_e$

enthalten.

Diese Werte sind von allen Zuständen - bis auf den $A'^3\Delta_u$ mit ausreichender Genauigkeit bekannt. (Tabelle Nr. 17)

Für den $A'^3\Delta_u$ ergeben sich aus den verschiedenen Energien, unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Aufspaltung im $^3\Delta_u$ die folgenden $T_e$ Werte: ( $\Omega$= 2 Komponente )

$T_e$ = 34747 $cm^{-1}$ Ref. 54

$T_e$ = 34767 $cm^{-1}$ Ref. 54

$T_e$ = 34608 $cm^{-1}$ Ref. 57 ( $N_2$ - Matrix )

$T_e$ = 34702 $cm^{-1}$ Ref. 28

$T_e$ = 34758 $cm^{-1}$ Ref. 55

wobei unabhängig von der experimentellen Zuordnung, die tiefste Komponente der Quantenzahl $\Omega$ =3 zugeordnet wurde.

Für die hier berechneten RKR - Kurven des $A'^3\Delta_u$ Zustandes wurde bezüglich der experimentellen Werte eine genäherte Anregungsenergie von

$$T_e\ (\Omega=1) = 34900\ cm^{-1}$$

$$T_e\ (\Omega=2) = 34750\ cm^{-1}$$

$$T_e\ (\Omega=3) = 34600\ cm^{-1}$$

geschätzt. Ebenso ist die Rotationskonstante $B_e$, welche den Gleichgewichtsabstand bestimmt, für den $^3\Delta_u$ experimentell nicht genau bekannt, hierfür wurde ein geschätzter Wert von

$$B_e = 0.91\ cm^{-1}$$

verwendet.

Für die Schwingungsparameter ( $\omega_e$ , $\omega_e x_e$) des $a^1\Delta_g$ und $A'^3\Delta_u$ Zustandes wurden die Werte aus Referenz (54 und 35) verwendet.

An die durch Punkt "a" oder "b" gegebenen RKR-Potentiale wurde ein Spline - Fit angepaßt, der die Schwingungsenergien reproduziert und die zugehörigen Schwingungsfunktionen liefert. Über diese Schwingungsfunktionen wurden die berechneten Übergangsmomente "$\mu(R)$" gemittelt, und nach Gleichung (49) die Übergangswahrscheinlichkeiten aller 12 Emissionsübergänge bestimmt.

Alle berechneten Daten sind in der Tabelle Nr. 2o zusammengestellt.

In Abbildung Nr. 24 ist das Emissionsspektrum für $^{16}O_2$ aus dem $\nu'=0$ Niveau der U-Zustände dargestellt. Auf der Abszissenachse ist die Übergangswahrscheinlichkeit $\Gamma_{\nu'\nu''}$ aufgetragen, und auf der Koordinatenachse das Energieintervall von 10000 bis 25000 $cm^{-1}$.

Das gesamte Spektrum ist in zwei Teile aufgeteilt, im oberen Teil sind die Linien des $c^1\Sigma^-_u$ und $A^3\Sigma^+_u$ und im unteren Teil die des $A'^3\Delta_u$ Zustandes gezeigt.

Beim Übergang U9 : $X^3\Sigma^-_g\ m_s=\pm1 \longrightarrow A^3\Sigma^+_u\ m_s=\pm1$ sind die Übergangswahrscheinlichkeiten im Maßstab 1 zu 2o gezeichnet. Die Übergänge U8 und U11, welche zwischen den anderen $m_s$ Komponenten des $X^3\Sigma^-_g$ und $A^3\Sigma^+_u$ Zustandes verlaufen, wurden nicht eingetragen, da ihre Linien nur wenige $cm^{-1}$ neben denen des Überganges U9 liegen.

Bei diesem Spektrum wird die energetische Lage der Linien und die Franck-Condon - Überlappungen durch die experimentellen Ergebnisse bestimmt. Dies führt dazu, daß die einzelnen Linien mit den experimentellen Spektren,(z.B. Ref. 54) innerhalb eines geschätzten Fehlers von 2o - 5o $cm^{-1}$ übereinstimmen.

Das hier berechnete Spektrum zeigt für die bisher nicht beobachteten Übergänge die zu erwartende Übergangswahrscheinlichkeit. So sind z.B. in der Abb. Nr. 24 die durch die Spin-Bahn-Aufspaltung des $^3\Delta_u$ Zustandes separierten Linien der Übergänge:

U2 : $a^1\Delta_g \longrightarrow A'^3\Delta_u$ ($\Omega$=3)

U4 : $a^1\Delta_g \longrightarrow A'^3\Delta_u$ ($\Omega$=2)

U6 : $a^1\Delta_g \longrightarrow A'^3\Delta_u$ ($\Omega$=1)

zu erkennen, wobei der Übergang U2 die größten Übergangswahrscheinlichkeiten besitzt und die Linien des Überganges U6 um einen Faktor 100 kleiner sind.

Betrachtet man das in Abb. Nr. 22 wiedergegebene experimentelle Spektrum, so liegen im Abstand von 150 $cm^{-1}$ neben den Linien des

$$^3\Delta_u \ (\Omega=3) \longrightarrow a^1\Delta_g \qquad \nu' = 0 \longrightarrow \nu'' = 6,7,8$$

(Im Spektrum wurde dieser Übergang der $\Omega=1$ Komponente zugeordnet.)

Überganges nicht zugeordnete Linien:

bei 6520 Å = 15337 $cm^{-1}$

6000 Å = 16667 $cm^{-1}$

5565 Å = 17970 $cm^{-1}$

Ein Vergleich mit den berechneten Daten (Tabelle Nr. 2o) zeigt, daß aufgrund der Intensitätsverhältnisse und energetischen Lage es sich hierbei um die Linien des Überganges:

U4 : $A'^3\Delta_u \ (\Omega=2) \longrightarrow a^1\Delta_g \qquad \nu' = 0 \ , \ \nu'' = 6,7,8$

mit :

| | | |
|---|---|---|
| 0 - 8 | : | 15339 $cm^{-1}$ |
| 0 - 7 | : | 16642 $cm^{-1}$ |
| 0 - 6 | : | 17996 $cm^{-1}$ |

handeln könnte.

Geht man im experimentellen Spektrum um 150 $cm^{-1}$ weiter zu höheren Energien, so liegt neben dem 0-8 und 0-7 Übergang noch eine sehr schwache Linie, welche zum Übergang U6 gehören könnte.

Diese Überlegungen sind meinerseits eine reine Spekulation, und erst eine genauere Vermessung der experimentellen Spektren könnte hier Klarheit schaffen.

Ferner liegen die Doppellinien der Übergänge:

U3 : $X^3\Sigma^-_g \quad m_s=\pm 1 \longrightarrow A'^3\Delta_u \quad (\Omega=2)$

U5 : $X^3\Sigma^-_g \quad m_s=0 \longrightarrow A'^3\Delta_u \quad (\Omega=1)$

mit gleich großen Übergangswahrscheinlichkeiten im Abstand von 150 $cm^{-1}$ nebeneinander.

Im dem Artikel von T.G. Slanger (54) wird von drei Schwingungslinien, welche sich nicht eindeutig zuordnen lassen, bei

4395 Å = 22753 $cm^{-1}$

4680 Å = 21368 $cm^{-1}$

5002 Å = 19992 $cm^{-1}$

berichtet.

Nach den Ergebnissen meiner Arbeit würde alles dafür sprechen, daß diese Linien zum Übergang:

U5 : $X^3\Sigma^-_g \quad m_s=0 \longrightarrow A'^3\Delta_u \quad (\Omega=1)$ ; $v' = 0$ , $v'' = 8,9,10$

gehören; d.h., sie könnten zu den Doppellinien der Übergänge U3 und U5 gehören, wobei die Linien des Überganges U3 im experimentellen Spektrum beobachtet und zugeordnet wurden.

## VII. Erneute Berechnung der Lebensdauer des $a^1\Delta_g$ und $b^1\Sigma_g^+$ Zustandes im $O_2$ Molekül

Da für die Übergänge zwischen den G- und U-Zuständen die Potentialkurven und Spin-Bahn-Matrixelemente berechnet wurden, ist es naheliegend, mit diesen Daten die im vierten Kapitel beschriebenen Übergänge noch einmal zu berechnen, wobei hier von besonderem Interesse ist, wie sich die Lebensdauern durch die größere Anzahl von Entwicklungszuständen verändern. Dies gilt im besonderen für den $a^1\Delta_g$ Zustand, bei welchem die berechnete Lebensdauer $\tau$ =5270 sec. um 1400 sec. über dem experimentellen Wert lag. Da bei den $\Pi_g$ Zuständen die beiden tiefsten Wurzeln berechnet wurden, fehlen durch die Rydberg - Valenzkreuzungen bei den Abständen von 2.1 und 2.3 a.u. die Valenzzustände mit der Konfiguration $\ldots\sigma_g^2,\pi_u^3,\pi_g^2,\sigma_u^{*1}$ im Raum der Entwicklungszustände. Um hierdurch keine Fehler entstehen zu lassen, wurden mit den CI-Programmen die $^1\Pi_g$ und $^3\Pi_g$ Zustände neu berechnet. Als Entwicklungszustände wurde dann bei den Abständen von 2.5, 2.7 u. 2.9 a.u. der $X^3\Sigma^-_g$, $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma^+_g$, $2.^3\Sigma^-_g$, $2.^1\Sigma^+_g$, $1.^1\Pi_g$, $2.^1\Pi_g$, $1.^3\Pi_g$ und $2.^3\Pi_g$ Zustand berücksichtigt.

Die $\Pi_g$ Zustände werden dann jeweils durch die Valenzkonfigurationen $\ldots\sigma_g^1,\pi_u^4,\pi_g^3$ und $\ldots\sigma_g^2,\pi_u^3,\pi_g^2,\sigma_u^{*1}$ beschrieben. Bei den Abständen von 2.1 und 2.3 a.u. kommt noch ein $^1\Pi_g$ und $^3\Pi_g$ Rydbergzustand mit der Konfiguration $\ldots\sigma_g^2,\pi_u^4,\pi_g^1,\sigma_g^1$ Ryd. hinzu.

An den 5 Abstandspunkten von 2.1 bis 2.9 a.u. wurden alle Übergänge zwischen den drei G-Zuständen neu berechnet. Bei den drei elektrischen Quadrupolübergängen

G1 : $b^1\Sigma^+_g \longrightarrow X^3\Sigma^-_g \quad m_s=0$

G3 : $b^1\Sigma^+_g \longrightarrow a^1\Delta_g$

G4 : $a^1\Delta_g \longrightarrow X^3\Sigma^-_g \quad m_s=0$

treten keine wesentlichen Änderungen gegenüber den Ergebnissen im vierten Kapitel auf.

Die beim Abstand von 2.3 a.u. berechneten Übergangsmomente und Lebensdauern sind:

| | | | |
|---|---|---|---|
| G1 | : | $\mu$ = 0.00132 a.u. | ( 0.00151 a.u. ) |
| | | $\tau = 8.5 \cdot 10^6$ sec | ( $6.5 \cdot 10^6$ sec ) |
| G3 | : | $\mu$ = 1.024 a.u. | ( 1.0049 a.u. ) |
| | | $\tau$ = 694 sec | ( 720 sec ) |
| G4 | : | $\mu$ = 0.015 a.u. | ( 0.0134 a.u. ) |
| | | $\tau = 1.8 \cdot 10^6$ sec | ( 2. $\cdot 10^6$sec ) |

Die Ergebnisse aus dem vierten Kapitel sind in Klammern angegeben. Die größte Änderung tritt beim Übergang G1 auf, da in Analogie zum SO-Molekül hier die elektrischen Quadrupol-Übergänge zwischen dem $b^1\Sigma^+_g$ und $2.^1\Sigma^+_g$ sowie zwischen dem $X^3\Sigma^-_g$ und $2.^3\Sigma^-_g$ Zustand hinzukommen.

Bei den beiden magnetischen Dipolübergängen:

G2 : $b^1\Sigma^+_g \longrightarrow X^3\Sigma^-_g \quad m_s=\pm 1$

G5 : $a^1\Delta_g \longrightarrow X^3\Sigma^-_g \quad m_s=\pm 1$

treten die Übergangsbeiträge: $< {}^1\Pi_g \mid \vec{L} \mid b^1\Sigma^+_g >$
$< {}^1\Pi_g \mid \vec{L} \mid a^1\Delta_g >$ und $< {}^3\Pi_g \mid \vec{L} \mid X^3\Sigma^-_g >$
entsprechend der Anzahl der $\Pi_g$ Zustände, zwei bzw. dreimal auf.

Bei einem Abstand von 2.3 a.u. betragen die berechneten Übergangsmomente und Lebensdauern:

| | | | |
|---|---|---|---|
| G2 : | $\mu$ = 0.0283 a.u. | ( 0.0263 | a.u. ) |
| | $\tau$ = 10.1 sec | ( 11.65 | sec ) |
| G5 | $\mu$ = 0.00416 a.u. | ( 0.00372 | a.u. ) |
| | $\tau$ = 4330 sec | ( 5270 | sec ) |

Auch hier sind die Ergebnisse des vierten Kapitels in Klammern angegeben. Beim Übergang G2 ($b^1\Sigma^+_g$ Lebensdauer) ändern sich die Werte kaum, und beim Übergang G5 ($a^1\Delta_g$ Lebensdauer) tritt eine erhebliche Verkürzung der Lebensdauer auf. (experimentell $\tau$ = 3900 sec.).

Dies wird durch das Verhalten der $\Pi_g$ Zustände geprägt. Beim Übergang G2 verhalten sich die Valenz $\Pi_g$ Zustände so, daß sich der Beitrag des zu jeder Konfiguration gehörenden ${}^1\Pi_g$ und ${}^3\Pi_g$ Zustandes durch ihr unterschiedliches Vorzeichen gegenseitig aufhebt, und nur der Beitrag des Spin-Umkehr-Überganges übrig bleibt.

Die Anteile der $\Pi_g$ Rydberg-Zustände addieren sich zum Spin-Umkehr Anteil hinzu, jedoch sind die Spin-Bahn-Koeffizienten und die magnetischen Dipolübergangsmomente der Rydberg-Zustände sehr klein.

Die Rydberg-Zustände beeinflussen die Übergangsmomente erst in der fünften Stelle hinter dem Komma:

G2 : $\mu$ = 0.02827 a.u. mit Rydberg

$\mu$ = 0.02825 a.u. ohne Rydberg

Beim Übergang G5 verhalten sich die Rydberg-Zustände in der gleichen Weise:

G5 : $\mu$ = 0.00415 a.u. mit Rydberg

$\mu$ = 0.00416 a.u. ohne Rydberg

Die Beiträge der $\Pi_g$ Valenz-Zustände heben sich beim Übergang G5 nicht mehr gegenseitig auf, sondern sie addieren sich alle in die gleiche Richtung. Die Verkürzung der Lebensdauer wird nur durch den zusätzlichen $^1\Pi_g$ und $^3\Pi_g$ Valenzzustand, mit der Konfiguration $...\sigma_g^2,\pi_u^3,\pi_g^2,\sigma_u^{*1}$ hervorgerufen.

Für die drei Übergänge G3 (Noxon Bands), G2 ( $b^1\Sigma_g^+$ Lebensdauer) und G5 ( $a^1\Delta_g$ Lebensdauer) sind in Abb. Nr. 25 die berechneten Übergangsmomente als Funktion des Abstandes gezeigt. Werden in analoger Weise wie im vorhergehenden Kapitel die Übergangsmomente "$\mu(R)$" über die RKR- Schwingungsfunktionen gemittelt, dann ergeben sich die folgenden Quadrate der Übergangsmomente und Lebensdauern:

$b^1\Sigma^+_g \longrightarrow a^1\Delta_g$ $\qquad$ $\nu' = 0 \;,\; \nu'' = 0 \;,\; 1$

$\mu^2_{00} = 1.0247$ a.u. $\qquad$ $\tau_{00} = 736$ sec

$\mu^2_{01} = 0.02583$ a.u. $\qquad$ $\tau_{01} = 1.6 \cdot 10^5$ sec

$b^1\Sigma^+_g \longrightarrow X^3\Sigma^-_g \; m_s = \pm 1$ $\qquad$ $\nu' = 0 \;,\; \nu'' = 0 \;,\; 1$

$\mu^2_{00} = 0.7365 \cdot 10^{-3}$ a.u. $\qquad$ $\tau_{00} = 11.1$ sec

$\mu^2_{01} = 0.0709 \cdot 10^{-3}$ a.u. $\qquad$ $\tau_{01} = 170.$ sec

$a^1\Delta_g \longrightarrow X^3\Sigma^-_g \; m_s = \pm 1$ $\qquad$ $\nu' = 0 \;,\; \nu'' = 0 \;,\; 1$

$\mu^2_{00} = 0.1699 \cdot 10^{-4}$ a.u. $\qquad$ $\tau_{00} = 4440$ sec

$\mu^2_{01} = 0.0061 \cdot 10^{-4}$ a.u. $\qquad$ $\tau_{01} = 2.4 \cdot 10^5$ sec

Wie zu erwarten, sind aufgrund der Überlappungsstruktur der Schwingungsfunktionen nur die Übergänge mit $\nu'' = \nu'$ sehr intensiv.

## VIII. Zusammenfassung der Ergebnisse.

In dieser Arbeit wurde ein Verfahren zur ab-initio Berechnung von spinverbotenen elektronischen Übergängen vorgestellt und an einer Reihe von Übergängen getestet.
Dabei ist es vom Verfahren her gleich, ob die Übergänge noch zusätzlich symmetrie-verboten sind.
Die Ergebnisse vorliegender Arbeit können in zwei Punkte unterteilt werden: der erste Punkt betrifft die Genauigkeit der berechneten Lebensdauern und der zweite Punkt betrifft die Erklärung aller Übergangsmechanismen.
Bezüglich der Genauigkeit zeigen die hier beschriebenen Beispiele, daß die theoretisch berechneten Lebensdauern mit den experimentellen innerhalb eines Faktors 2 übereinstimmen.
So beträgt die berechnete Lebensdauer des $a^1\Delta_{(g)}$ und $b^1\Sigma^+_{(g)}$ Zustandes im $O_2$, $S_2$ und SO Molekül:

| | $O_2$ | $S_2$ | SO |
|---|---|---|---|
| $b^1\Sigma^+_{(g)}$ | 11. sec<br>( 12 sec ) | 3.4 sec | 0.013 sec<br>( 0.007 sec ) |
| $a^1\Delta_{(g)}$ | 4330 sec<br>(3900 sec) | 350 sec | 0.450 sec |

Die experimentellen Werte sind in Klammern angegeben.

Für den elektrischen Quadrupol-Übergang zwischen dem $b^1\Sigma^+_{(g)}$ und $a^1\Delta_{(g)}$ Zustand wurden bei den drei Molekülen die folgenden Lebensdauern ermittelt:

| $O_2$ | $S_2$ | SO |
|---|---|---|
| 720 sec ( 400 sec ) | 780 sec | 450 sec |

Ferner wurde im Rahmen der Forschungen des SFB - 42 von anderen Mitarbeitern am Lehrstuhl die Lebensdauer des $a^1\Delta$ und $b^1\Sigma^+$ Zustandes im NH (62) und im NF und NCL (63) Molekül berechnet. Auch bei diesen Systemen sind die maximalen Differenzen zwischen experimentellen und theoretischen Lebensdauern von der gleichen Größenordnung.

Von den drei U-Zuständen

$$c^1\Sigma^-_u \quad , \quad A'^3\Delta_u \quad , \quad A^3\Sigma^+_u$$

im $O_2$ besitzt der $c^1\Sigma^-_u$ die längste Lebensdauer:

$$\tau(c^1\Sigma^-_u) \sim 6 \text{ sec}$$

Für die drei $\Omega$ Komponenten des als invertiert berechneten $A'^3\Delta_u$ Zustandes wurde eine Lebensdauer von:

$$\tau(A'^3\Delta_u\ \Omega=1,2,3) \sim 1 - 2 \text{ sec}$$

berechnet.

Der $A^3\Sigma^+_u$ besitzt die kürzeste Lebensdauer mit:

$$\tau(A^3\Sigma^+_u) \sim 0.075 \text{ sec}$$

Direkte experimentelle Messungen der Strahlungslebensdauern sind mir von diesen Zuständen nicht bekannt. Als einziger Vergleichswert liegt die Oszillatorenstärke für den Absorptionsübergang

$$X^3\Sigma^-_g \longrightarrow A^3\Sigma^+_u \quad ( f^{abs}_{el.} \sim 1 \cdot 10^{-7} )$$

vor. Die berechnete Oszillatorenstärke

$$f \sim 1.6 \cdot 10^{-7}$$

vergleicht sich sehr gut mit dem experimentellen Ergebnis.

Der größte Teil der hier berechneten Lebensdauern sind theoretische Vorhersagen und warten noch auf ihre experimentelle Bestätigung. Diese vorhergesagten Lebensdauern können bei den nachfolgenden Experimenten eine nützliche Hilfe bei der Abstimmung des experimentellen Verfahrens sein.
Abschließend sei noch bemerkt, daß in dieser Arbeit eine Zeitskala von $10^{-6}$ sec. für erlaubte elektrische Dipol-Übergänge, bis über eine Stunde erfaßt wurde. Über alle 10 Zeitzehnerpotenzen liegt die gleiche Genauigkeit vor. Dies wird dadurch erreicht, daß im gesamten Bereich nur die allernotwendigsten Näherungen vorausgesetzt werden.
Der zweite Punkt - die Erklärung der Übergangsmechanismen - ist von gleicher Bedeutung wie die numerischen Ergebnisse. So können z.B. die Mechanismen, welche den $c^1\Sigma^-_u$ , $A'^3\Delta_u$ und $A^3\Sigma^+_u$ Zustand im $O_2$ entvölkern, ohne Änderung auf das $S_2$ Molekül übertragen werden.
In gleicher Weise, wie beim $O_2$ mit Hilfe der Abb. Nr.16, 17 und 18 die Mechanismen ermittelt wurden, kann für jeden beliebigen spinverbotenen Übergang der Übergangsmechanismus ermittelt werden.
Diese Kenntnis ist nicht nur eine Hilfe bei der Interpretation experimenteller Ergebnisse, sondern hilft auch bei weiteren theoretischen Berechnungen sich auf das Wesentliche zu konzentrieren.

Besonders interessante Ergebnisse sind hier der Spin-Umkehr-Übergang, der fast ausschließlich den $b^1\Sigma_g^+$ Zustand im $O_2$ und $S_2$ Molekül entvölkert.

Ein weiteres Ergebnis ist, daß durch die Spin-Bahn-Kopplung des $A^3\Sigma_u^+$ Zustandes an den Schuman - Runge Übergang

$$B^3\Sigma^-_u \longrightarrow X^3\Sigma^-_g$$

dieser von den drei U-Zuständen im $O_2$ die kürzeste Lebensdauer erhält.

## Literaturverzeichnis


1a) G. Herzberg; "Spectra of Diatomic Molecules" , Van Nostrand Reinhold Company (1950)

1b) G. Herzberg; "Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules" , Van Nostrand Reinhold Company (1966)

2a) R.W. Nieholls and A.L. Steward;"Allowed Transitions" in Atomic and Molecular Processes , Herausgeber D.R. Bates ,Academic Press (1962)

2b) R.H. Garstang; " Forbidden Transitions " in Atomic and Molecular Processes Herausgeber D.R. Bates , Academic Press (1962)

3 ) R.J. Buenker and S.D. Peyerimhoff; Theor. Chim. Acta 35 (1974) 33

4 ) R.J. Buenker and S.D. Peyerimhoff; Theor. Chim. Acta 39 (1975) 217

5 ) R.J. Buenker ,S.D. Peyerimhoff and W. Butscher ; Mol. Phys. 35 (1978) 771

6 ) C.C.J. Roothaan ; Rev. Mod. Phys. 23 (1951) 69

7 ) C.C.J. Roothaan ; Rev. Mod. Phys. 32 (1960) 179

8 ) S.R. Langhoff and E.R. Davidson ; Int. J. Quantum Chem. 8 (1974) 61

9 ) R. Klotz ; Diplomarbeit Bonn

10) S.R. Langhoff and C.W. Kern ;"Molecular Fine Structure" in Modern Theoretical Chemistry 4 Herausgeber H.F. Schaefer III Plenum Press (1977)

11) T. Itoh; Rev. Mod. Phys. 37 (1965) 159

12) C.M. Marian ; Dissertation ,Bonn (1981)

13) B.A. Heß ; Dissertation , Bonn (1981)

14) P. Chandra and R.J. Buenker; J. Chem. Phys. 79 (1983) 366

15) G. Breit; Phys. Rev. 34 (1929) 553

16) W. Pauli ; Z. Phys. 43 (1927) 601

17) L.L. Foldy and S.A. Wouthuysen; Phys. Rev. 78 (1950) 29

18) L.L. Lohr,Jr. ; J. Chem. Phys. 45 (1966) 1362

19) M. Weissbluth ; "Atoms and Molecules" ,Academic Press (1978)

20) S. Gasiorwicz ; "Quantum Physics" , John Wiley & Sons (1974)

21) C.E. Carr, Y.K. Pan and T.Y. Chang ; J. Chem. Phys. 18 (1976) 251

22) J.J. Sakurai ; "Advanced Quantum Mechanics" , Addison Wesley Publishing Company

23) W. Kauzmann ; "Quantum Chemistry" ,Academic Press (1957)

24) R.D. Cowan ;"The Theory of Atomic Structure and Spectra",University of California Press (1981)

25) H.F. Hameka and L. Goodman; J. Chem. Phys. 42 (1965) 2305

26) G.W.F. Drake ; J. Phys. B Atom. Molec. Phys. 9 (1976) L169

27) L. Goodman and B.J. Laurenzi ;"Probability of Singlet-Triplet Transitions" in Advances in Quantum Chemistry 4" Herausgeber P.O. Löwdin, Academic Press (1968)

28) K.P. Huber and G. Herzberg; "Molecular Spectra and Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules" Van Nostrand Reinhold Company (1979)

29) C. Long and D.R. Kearns; J. Chem. Phys. 59 (1973) 5729

30) J.F. Noxon ; Can. J. Phys. 39 (1961) 1110

31) S. Huzinaga ; J. Chem. Phys. 42 (1965) 1293

32) T.H. Dunning Jr. ; J. Chem. Phys. 53 (1970) 2823 , J. Chem. Phys. 55 (1971) 716

33) R. Klotz, C.M. Marian, S.D. Peyerimhoff, B.A. Heß and R.J. Buenker; Chem. Phys. 76 (1983) 367

34) S.R. Langhoff ; J. Chem. Phys. 61 (1974) 1708

35) A. Veillard ; Theor. Chim. Acta 12 (1968) 405

36) B.A. Heß, R.J. Buenker, C.M. Marian and S.D. Peyerimhoff ; Chem. Phys. 71 (1982) 79

37) R. Colin ; Can. J. Phys. 46 (1968) 1539

38) G. Theodorakopoulos, S.D. Peyerimhoff, R.J. Buenker ; Chem. Phys. Letters 81 (1981) 413

39) V.E. Bondybey and J.H. Ennglish ; J. Chem. Phys. 72 (1982) 3113

40) M. Bielefeld, G. Elfors, E.H. Fink, H. Kruse, J. Wildt, R. Winter and F. Zabel ; noch zu veröffentlichen

41) R. Colin ; Can. J. Phys. 47 (1969) 979

42) J. Donavan, D. Husain and P.T. Jackson ; Trans. of Faraday Soc. 65 (1969) 2930

43) J. Wildt, E.H. Fink, R. Winter and F. Zabel ; Chem. Phys. 80 (1983) 167

44) H.F. Hameka ;"Advanced Quantum Chemistry", Addison - Wesley Publishing Company (1965)

45) B.F. Minaev ; Int. J. Quan. Chem. 17 (1980) 367

46) F.D. Wayne and E.A. Colbourn ; Mol. Phys. 34 (1977) 1141

47) J.O. Hirschfelder, W. Byers - Brown and S.T. Epstein ; "Recent Developments in Perturbation Theory" Advances in Quantum Chemistry 1 (1964)

48) R. Mc Weeny ; J. Chem. Phys. 42 (1965) 1717

49) G. Herzberg ; Can. J. Phys. 30 (1952) 185

50) G. Herzberg ; Can. J. Phys. 31 (1953) 657

51) V. Hasson R.W. Nicholls and V. Degen ; J. Phys. B Atom. Molec. Phys. 3 (1970) 1192

52) P.H. Krupenie ; J. Phys. Chem. Ref. Data 1 (1972) 423

53) J.L. Richards and P.M. Johnson ; J. Chem. Phys. 65 (1976) 3948

54) T.G. Slanger ; J. Chem. Phys. 65 (1978) 4779

55) T.G. Slanger ; Chem. Phys. Letters 66 (1979) 344

56) V. Hasson, R.W. Nicholls ; J. Phys. B Atom. Molec. Phys. 4 (1971) 1778

57) J. Goodman and L.E. Brus ; J. Chem. Phys. 67 (1977) 1482

58) R. Rossetti and L.E. Brus ; J. Chem. Phys. 71 (1979) 3963

59) R.P. Saxon and B. Liu ; J. Chem. Phys. 67 (1977) 5432

60) R.J. Buenker and S.D. Peyerimhoff ; Chem. Phys. 8 (1975) 324 , Chem. Phys. Letters 34 (1975) 225 ,

61) R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff and M. Peric'; Chem. Phys. Letters 42 (1976) 383

62) NH - Lebensdauern C.M. Marian ; noch zu veröffentlichen.

63) M. Bettendorff ; Dissertation Bonn (1984)

## Anhang A ; Tabellen

Tabelle Nr.1 Gegenüberstellung der Auswahlregeln für elektrische Dipol-, magnetische Dipol- und elektrische Quadrupolübergänge.

| Quantenzahl | elektrische Dipolübergänge | magnetische Dipolübergänge | elektrische Quadrupolübergänge |
|---|---|---|---|
| Gesamtdrehimpuls | $\Delta J = 0,\pm 1$<br>$J=0 \not\rightarrow J=0$ | $\Delta J = 0,\pm 1$ , $J=0 \not\rightarrow J=0$ | $\Delta J = 0,\pm 1,\pm 2$ , $0 \not\rightarrow 0$,<br>$0 \not\rightarrow 1$ , $^1/_2 \not\rightarrow {}^1/_2$ |
| Elektronenspin | $\Delta S = 0$ | $\Delta S = 0$ | $\Delta S = 0$ |
| | | Bahn. Op. ! Spin. Op. | |
| Spinprojektion ( $\Sigma = m_s$) | $\Delta\Sigma = 0$ | $\Delta\Sigma = 0$ ! $\Delta\Sigma = 0,\pm 1$ | $\Delta\Sigma = 0$ |
| Bahndrehimpulsprojektion ( $\Lambda = m_l$) | $\Delta\Lambda = 0,\pm 1$ | $\Delta\Lambda = 0,\pm 1$ ! $\Delta\Lambda = 0$ | $\Delta\Lambda = 0,\pm 1,\pm 2$ |
| $\Sigma$ - $\Sigma$ - Übergänge | $\Sigma^- \not\rightarrow \Sigma^+$ | $\Sigma^+ \not\rightarrow \Sigma^+$ , $\Sigma^- \not\rightarrow \Sigma^-$ | $\Sigma^+ \not\rightarrow \Sigma^-$ |
| g - u Symmetrie | $g \not\rightarrow g, u \not\rightarrow u, g \not\rightarrow u$ | $g \not\rightarrow u$ , $g \not\rightarrow g$ , $u \not\rightarrow u$ | $g \not\rightarrow u, g \not\rightarrow g, u \not\rightarrow u$ |

Tabelle Nr.2 Ergebnisse der CI - Berechnungen am $O_2$ - Molekül ( Werte in $cm^{-1}$ )

| Zustand | Konfiguration | kleiner Basissatz xMyR[a] | kleiner Basissatz Anzahl SAF's Gesamt/Selek. | kleiner Basissatz Vertikale[b] Energie | großer Basissatz xMyR[a] | großer Basissatz Anzahl SAF's Gesamt/Selek. | großer Basissatz Vertikale[b] Energie | experimen. Vertikal Energie[c] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| X $^3\Sigma_g^-$ | $\pi_{gx},\pi_{gy}$ | 4M2R | 51140/4874 | 0.0 | 2M1R | 71380/5876 | 0.0 | 0.0 |
| a $^1\Delta_g$ | $^1/_{\sqrt{2}}(\pi_{gx}^2-\pi_{gy}^2)$ | 6M2R | 27787/2221 | 9387 (8510) | 4M2R | 36831/5448 | 9330 (8750) | 7918 |
| a $^1\Delta_g$ | $\pi_{gx},\pi_{gy}$ | - | - | - | 2M1R | 42176/5274 | 8233 (7848) | |
| b $^1\Sigma_g^+$ | $^1/_{\sqrt{2}}(\pi_{gx}^2+\pi_{gy}^2)$ | 6M2R | 27787/2221 | 13490 (12980) | 4M2R | 36831/5448 | 14570 (14220) | 13195 |
| 1. $^3\Pi_g$ V | $..3\sigma_g^1,\pi_u^4,\pi_g^3$ | 7M3R | 67514/4725 | 62740 (63210) | 8M2R | 430635/8291 | 65310 (64060) | 65500 |
| 2. $^3\Pi_g$ R | $..\pi_u^4,\pi_g^1,4\sigma_g^1$ | - | - | - | 8M2R | 430635/8291 | 67000 (69490) | - |
| 1. $^1\Pi_g$ R | $..\pi_u^4,\pi_g^1,4\sigma_g^1$ | - | - | - | 8M2R | 238257/7245 | 66670 (69270) | - |
| 2. $^1\Pi_g$ V | $..3\sigma_g^1,\pi_u^4,\pi_g^3$ | 7M3R | 38056/4521 | 73190 (74450) | 8M2R | 238257/7245 | 76520 (75150) | 69180 |

a) xMyR bezeichnet : x - Hauptkonfigurationen und y - Wurzeln

b) Die vertikalen Anregungsenergien beziechen sich auf $E_{full-CI}$ und $E_{MRD-CI}$ in Klammern

c) Werte aus Referenz ( 28 )

Tabelle Nr. 3 Die berechneten Spin - Bahn - Matrixelemente des $O_2$ - Moleküls

| Matrixelement bezüglich der Kartesischen Zustände | Wert ($cm^{-1}$) | Matrixelemente bezüglich der Bahndrehimpuls - Eigenzustände | Wert ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $\langle b^1\Sigma^+_g \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_g \rangle$ | +175.69 i | $\langle b^1\Sigma^+_g \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_g\, m_s=0 \rangle$ | +175.69 |
| $\langle {}^3\Pi_{gx} \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_g \rangle$ | + 82.65 i | $\langle {}^3\Pi^{\pm 1}_{m_s=\mp 1} \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_g\, m_s=0 \rangle$ | $\mp$ 82.65 |
| | | $\langle {}^3\Pi^{\pm 1}_{m_s=0} \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_g\, m_s=\pm 1 \rangle$ | $\mp$ 82.65 |
| $\langle {}^1\Pi_{gx} \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_g \rangle$ | + 78.16 i | $\langle {}^1\Pi^{\pm 1}_{m_s=0} \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_g\, m_s=\pm 1 \rangle$ | + 78.16 |
| $\langle {}^3\Pi_{gx} \lvert H_{so} \rvert a^1\Delta_g(A_g) \rangle$ | - 76.46 i | $\langle {}^3\Pi^{\pm 1}_{m_s=\pm 1} \lvert H_{so} \rvert a^1\Delta^{\pm 2}_g \rangle$ | $\mp$108.13 |
| $\langle {}^3\Pi_{gx} \lvert H_{so} \rvert b^1\Sigma^+_g \rangle$ | + 75.62 i | $\langle {}^3\Pi^{\pm 1}_{m_s=\mp 1} \lvert H_{so} \rvert b^1\Sigma^+_g \rangle$ | $\pm$ 75.62 |

Tabelle Nr. 4 Die berechneten Übergangsmomente des $O_2$ - Moleküls

| Übergangsmomente bezüglich der Kartesischen Zustände | Wert (a.u.) | Übergangsmomente bezüglich der Bahndrehimpuls - Eigenzustände | Wert (a.u.) |
|---|---|---|---|
| magnetische Dipolübergänge | | | |
| $< a^1\Delta_g \lvert L_y \rvert {}^1\Pi_{gx} >$ | - 1.06 i | $< a^1\Delta_g^{\pm 2} \lvert L_{\pm 1} \rvert {}^1\Pi_g^{\pm 1} >$ | + 1.50 |
| $< b^1\Sigma^+_g \lvert L_y \rvert {}^1\Pi_{gx} >$ | + 1.19 i | $< b^1\Sigma^+_g \lvert L_{\mp 1} \rvert {}^1\Pi_g^{\pm 1} >$ | - 1.19 |
| $< {}^3\Pi_{gx} \lvert L_x \rvert X^3\Sigma^-_g >$ | + 1.16 i | $< {}^3\Pi_g^{\pm 1} \lvert L_{\pm 1} \rvert X^3\Sigma^-_g >$ | - 1.16 |
| elektrische Quadrupol - Momente mit dem $^1/_{\sqrt{6}}(2Z^2-X^2-Y^2)$ Operator | | | |
| $< b^1\Sigma^+_g \lvert Q_o \rvert b^1\Sigma^+_g >$ | + 0.4163 | $< b^1\Sigma^+_g \lvert Q_o \rvert b^1\Sigma^+_g >$ | + 0.4163 |
| $< X^3\Sigma^-_g \lvert Q_o \rvert X^3\Sigma^-_g >$ | + 0.5297 | $< X^3\Sigma^-_g \lvert Q_o \rvert X^3\Sigma^-_g >$ | + 0.5297 |
| elektrischer Quadrupol - Übergang mit dem $Q_{\pm 2} = {}^1/_{\sqrt{2}}\{ {}^1/_{\sqrt{2}}(X^2-Y^2) \pm \sqrt{2}(XY) \}$ | | | |
| $< a^1\Delta_g(A_g) \lvert {}^1/_{\sqrt{2}}(X^2-Y^2) \rvert b^1\Sigma^+_g >$ | + 1.0049 | $< a^1\Delta_g^{\pm 2} \lvert Q_{\pm 2} \rvert b^1\Sigma^+_g >$ | + 1.0049 |

Tabelle Nr. 5 Die berechneten Spin - Bahn - Entwicklungskoeffizienten des $O_2$ - Moleküls

| Ω - Eigenwert-komponente | Nummer / Koeffizient | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| $X\ ^3\Sigma^-_g\ m_s=0$ | a | - 0.01331 | - 0.00127 | + 0.00127 |
| $X\ ^3\Sigma^-_g\ m_s=+1$ | b | + 0.00127 | - 0.00102 | |
| $X\ ^3\Sigma^-_g\ m_s=-1$ | c | - 0.00127 | - 0.00102 | |
| $a\ ^1\Delta_g\ +2\ m_s=0$ | d | + 0.00188 | | |
| $a\ ^1\Delta_g\ -2\ m_s=0$ | e | - 0.00188 | | |
| $b\ ^1\Sigma^+_g\ m_s=0$ | f | + 0.01331 | + 0.00145 | + 0.00145 |

Tabelle Nr. 6 Ergebnisse und Mechanismen der spinverbotenen Übergänge im $O_2$ - Molekül

| Übergang Nr. | Mechanismus | Übergangswahrscheinlichkeit (a.u.) | Lebensdauer (sec) | Experimen. Lebensdauer |
|---|---|---|---|---|
| 1 : $b^1\Sigma_g^+ \dashrightarrow X^3\Sigma_g^-$ $m_s=0$ | Differenz der elektrischen Quadrupolmomente ($b^1\Sigma_g^+, X^3\Sigma_g^-$) | $1.55\ 10^{-7}$ | $6\ 10^6$ | |
| 2 : $b^1\Sigma_g^+ \dashrightarrow X^3\Sigma_g^-$ $m_s=\pm 1$ | Spin-Umkehr im Grundzustand | 0.086 | 11.65 | 12.0 [a] |
| 3 : $b^1\Sigma_g^+ \dashrightarrow a^1\Delta_g^{\pm 2}$ | Elektrischer Quadrupolübergang | 0.00138 | 720.0 | 400.0 [b] |
| 4 : $a^1\Delta_g^{\pm 2} \dashrightarrow X^3\Sigma_g^-$ $m_s=0$ | Elektrischer Quadrupolübergang | $5\ 10^{-7}$ | $2\ 10^6$ | |
| 5 : $a^1\Delta_g^{\pm 2} \dashrightarrow X^3\Sigma_g^-$ $m_s=\pm 1$ | Magnetische Dipolübergänge | $1.85\ 10^{-4}$ | 5270.0 | 3980.0 [a] |

a) Referenz (29); b) Referenz (30)

Tabelle Nr. 7 Ergebnisse der CI - Berechnungen am $S_2$ - Molekül ( Werte in $cm^{-1}$ )

| Zustand | Konfiguration | xMyR | Anzahl SAF's Gesamt/Selektiert | Vertikale Anregungsenergie | Experimentelle Anregungsenergie |
|---|---|---|---|---|---|
| $X^3\Sigma^-_g$ | $\pi_{gx},\pi_{gy}$ | 2M1R | 31200/3253 | 0.0 | 0.0 |
| $a^1\Delta_g(A_g)$ | $^1/_{\sqrt{2}}(\pi^2_{gx}-\pi^2_{gy})$ | 4M2R | 16906/2580 | 5550. (5360.) | 4700.[b] 4395.[c] |
| $b^1\Sigma^+_g$ | $^1/_{\sqrt{2}}(\pi^2_{gx}+\pi^2_{gy})$ | 4M2R | 16906/2580 | 8970. | 7981.[d] |
| $^3\Pi_{gx}(V)$ | $..\sigma^1_g,\pi^4_u,\pi^3_g$ | 9M2R | 195602/4297 | 39790. (39170.) | |
| $^3\Pi_{gx}(R)$ | $..\sigma^2_g,\pi^4_u,\pi^1_g,\sigma^1_g$ | 9M2R | 195602/4297 | | |
| $^1\Pi_{gx}(V)$ | $..\sigma^1_g,\pi^4_u,\pi^3_g,$ | 9M2R | 111022/3686 | 48010. (47960.) | |
| $^1\Pi_{gx}(R)$ | $..\sigma^2_g,\pi^4_u,\pi^1_g,\sigma^1_g,$ | 9M2R | 111022/3686 | | |

a) Gleiche Bezeichnung wie in Tabelle Nr.2 ; b) Ref. (37,38) ; c) Ref. (39) $\nu_{oo}$ in Matrix
d) Ref. (40)

Tabelle Nr. 8 Die berechneten Spin - Bahn - Matrixelemente des $S_2$ - Moleküls

| Matrixelement bezüglich der kartesischen Zustände | Wert ($cm^{-1}$) | Matrixelemente bezüglich der Bahndrehimpuls - Eigenzustände | Wert ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $\langle b^1\Sigma^+_g \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_g \rangle$ | + 410.0 i [a] | $\langle b^1\Sigma^+_g \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_g\, m_s=0 \rangle$ | + 410.0 |
| $\langle {}^3\Pi_{gx} \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_g \rangle$ | + 200.0 i [a] | $\langle {}^3\Pi^{\pm 1}_g\, m_s=\mp 1 \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_g\, m_s=0 \rangle$ | $\mp$ 200.0 |
| | | $\langle {}^3\Pi^{\pm 1}_g\, m_s=0 \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_g\, m_s=\pm 1 \rangle$ | $\mp$ 200.0 |
| $\langle {}^1\Pi_{gx} \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_g \rangle$ | + 200.0 i [a] | $\langle {}^1\Pi^{\pm 1}_g\, m_s=0 \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_g\, m_s=\pm 1 \rangle$ | + 200.0 |
| $\langle {}^3\Pi_{gx} \lvert H_{so} \rvert a^1\Delta_g(A_g) \rangle$ | - 200.2 i | $\langle {}^3\Pi^{\pm 1}_g\, m_s=\pm 1 \lvert H_{so} \rvert a^1\Delta^{\pm 2}_g \rangle$ | $\mp$ 283.1 |
| $\langle {}^3\Pi_{gx} \lvert H_{so} \rvert b^1\Sigma^+_g \rangle$ | + 188.6 i | $\langle {}^3\Pi^{\pm 1}_g\, m_s=\mp 1 \lvert H_{so} \rvert b^1\Sigma^+_g \rangle$ | $\pm$ 188.6 |

a) Mittelwert aus Referenz (36)

Tabelle Nr. 9 Die berechneten Übergangsmomente des $S_2$ - Moleküls

| Übergangsmomente bezüglich der kartesischen Zustände | Wert (a.u.) | Übergangsmomente bezüglich der Bahndrehimpuls - Eigenzustände | Wert (a.u.) |
|---|---|---|---|
| magnetische Dipolübergänge | | | |
| $\langle a^1\Delta_g(A_g) \mid L_y \mid {}^1\Pi_{gx}\rangle$ | - 1.263 i | $\langle a^1\Delta_g^{\pm 2} \mid L_{\pm 1} \mid {}^1\Pi_g^{\pm 1}\rangle$ | + 1.786 |
| $\langle b^1\Sigma^+_g \mid L_y \mid {}^1\Pi_{gx}\rangle$ | + 1.241 i | $\langle b^1\Sigma^+_g \mid L_{\mp 1} \mid {}^1\Pi_g{}^1\rangle$ | - 1.241 |
| $\langle {}^3\Pi_{gx} \mid L_x \mid X^3\Sigma^-_g\rangle$ | + 1.228 i | $\langle {}^3\Pi_g^{\pm 1} \mid L_{\pm 1} \mid X^3\Sigma^-_g\rangle$ | - 1.228 |
| elektrische Quadrupolmomente mit dem $Q_o = {}^1/_{\sqrt{6}}(2Z^2-X^2-Y^2)$ Oprator | | | |
| $\langle b^1\Sigma^+_g \mid Q_o \mid b^1\Sigma^+_g\rangle$ | + 0.311 | $\langle b^1\Sigma^+_g \mid Q_o \mid b^1\Sigma^+_g\rangle$ | + 0.311 |
| $\langle X^3\Sigma^-_g \mid Q_o \mid X^3\Sigma^-_g\rangle$ | + 0.472 | $\langle X^3\Sigma^-_g \mid Q_o \mid X^3\Sigma^-_g\rangle$ | + 0.472 |
| elektrischer Quadrupolübergang mit dem $Q_{\pm 2} = {}^1/_{\sqrt{2}}\{{}^1/_{\sqrt{2}}(X^2-Y^2) \pm \sqrt{2}(XY)\}$ | | | |
| $\langle a^1\Delta_g(A_g) \mid {}^1/_{\sqrt{2}}(X^2-Y^2) \mid b^1\Sigma^+_g\rangle$ | + 2.541 | $\langle a^1\Delta_g^{\pm 2} \mid Q_{\pm 2} \mid b^1\Sigma^+_g\rangle$ | + 2.541 |

Tabelle Nr. 10 Die berechneten Spin - Bahn - Entwicklungskoeffizienten des $S_2$ - Moleküls

| Ω - Eigenwert-komponente | Koeffizient \ Nummer | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| $X^3\Sigma^-_g\ m_s=0$ | a | - 0.04571 | - 0.00511 | - 0.00511 |
| $X^3\Sigma^-_g\ m_s=+1$ | b | + 0.00511 | - 0.00417 | |
| $X^3\Sigma^-_g\ m_s=-1$ | c | - 0.00511 | - 0.00417 | |
| $a^1\Delta^{+2}_g\ m_s=0$ | d | + 0.00837 | | |
| $a^1\Delta^{-2}_g\ m_s=0$ | e | - 0.00837 | | |
| $b^1\Sigma^+_g\ m_s=0$ | f | + 0.04571 | + 0.00612 | - 0.00612 |

Tabelle Nr. 11 Technische Einzelheiten der CI - Berechnung des SO - Moleküls

| Zustand | Kleiner Basissatz | | Großer Basissatz | |
|---|---|---|---|---|
| | xMyR | Anzahl SAF's Gesamt / Selektiert | xMyR | Anzahl SAF's Gesamt / Selektiert |
| $X^3\Sigma^-$ | 7M3R[c] | 159946/2915 | 10M3R[a] | 543760/5929 |
| $^3\Delta$ | " | " | " | " |
| $2.^3\Sigma^-$ | " | " | " | " |
| $a^1\Delta$ | 8M4R[c] | 64050/2437 | 14M4R[a] | 371307/6046 |
| $b^1\Sigma^+$ | " | " | " | " |
| $2.^1\Delta$ | " | " | " | " |
| $2.^1\Sigma^+$ | " | " | " | " |
| $A^3\Pi_x$ | 4M2R[c] | 120919/2681 | 13M3R[b] | 690611/6921 |
| $C^3\Pi_x$ | " | " | " | " |
| $3.^3\Pi_x$ | | | " | " |
| $1.^1\Pi_x$ | 4M2R[c] | 68014/2003 | 15M3R[a] | 487031/8730 |
| $2.^1\Pi_x$ | " | " | " | " |
| $3.^1\Pi_x$ | | | " | " |

a) Selektionsschwelle T=20μH, b) T=25μH, T=30μH

Tabelle Nr. 12 Ergebnisse der CI - Berechnungen des SO - Moleküls

| Zustand | Konfiguration | Kleiner Basissatz $T_e$ ($cm^{-1}$)[c] | Großer Basissatz $T_e$ ($cm^{-1}$)[c] | experimen. Anregungsenergie $T_e$ |
|---|---|---|---|---|
| $X^3\Sigma^-$ | $..7\sigma^2 2\pi^4 3\pi^2$ | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| $a^1\Delta$ | $..7\sigma^2 2\pi^4 3\pi^2$ | 7580 (7130) | 6320 (6050) | 6350 [a] |
| $b^1\Sigma^+$ | $..7\sigma^2 2\pi^4 3\pi^2$ | 10890 (10720) | 10960 (10640) | 10510 [a] |
| $^3\Delta$ | $..7\sigma^2 2\pi^3 3\pi^3$ | 39580 (38350) | 40020 (39550) | - |
| $A^3\Pi(V)$ | $..7\sigma^2 2\pi^4 3\pi^1 \sigma^1$ | 52470 (52470) | 45730 (47070) | 38460 [a] |
| $C^3\Pi(V)$ | $..7\sigma^1 2\pi^4 3\pi^3$ | 47630 (48130) | 48530 (48530) | 42200 [a] |
| $2.^3\Sigma^-$ | $..7\sigma^2 2\pi^3 3\pi^3$ | 56220 (57340) | 52890 (54820) | - |
| $3.^1\Pi(R,V)$ | $..7\sigma^2 2\pi^4 3\pi^1 \sigma^1$ | - | 53670 (56520) | - |
| $2.^1\Pi(R,V)$ | $..7\sigma^2 2\pi^4 3\pi^1 \sigma^1$ | 61900 | 54510 (56930) | - |
| $1.^1\Pi(V)$ | $..7\sigma^1 2\pi^4 3\pi^3$ | 54900 | 56400 (56980) | |
| $3.^3\Pi(R)$ | $..7\sigma^2 2\pi^4 3\pi^1 \sigma^1$ | - | 59320 (61780) | 54260 [b] |
| $2.^1\Delta$ | $..7\sigma^2 2\pi^3 3\pi^3$ | 70340 (71420) | 66090 (67480) | |
| $2.^1\Sigma^+$ | $..7\sigma^2 2\pi^3 3\pi^3$ | 76700 (79000) | 75150 (77260) | |

a) Referenz (41) , b) Referenz (42)

c) Gleiche Notation wie in Tabelle Nr. 2

Tabelle Nr. 13 Die berechneten Spin - Bahn - Matrixelemente des SO - Moleküls

| Matrixelemente bezüglich der kartesischen Zustände | Wert ($cm^{-1}$) | Matrixelemente bezüglich der Bahndrehimpuls Eigenzustände | Wert ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $\langle b^1\Sigma^+ \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^- \rangle$ | +303.63i | $\langle b^1\Sigma_o^+ \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma_o^- \rangle$ | +303.63 |
| $\langle 2^1\Sigma^+ \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^- \rangle$ | - 87.11i | $\langle 2^1\Sigma_o^+ \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma_o^- \rangle$ | - 87.11 |
| $\langle 2^3\Sigma^- \lvert H_{so} \rvert b^1\Sigma^+ \rangle$ | + 62.63i | $\langle 2^3\Sigma^- \lvert H_{so} \rvert b^1\Sigma^+ \rangle$ | + 62.63 |
| $\langle A^3\Pi_x \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^- \rangle$ | + 64.00i | $\langle A^3\Pi^{\pm 1}_{\mp 1} \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma_o^- \rangle$ | $\mp$ 64.00 |
| | | $\langle A^3\Pi^{\pm 1}_{o} \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_{\pm 1} \rangle$ | $\mp$ 64.00 |
| $\langle C^3\Pi_x \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^- \rangle$ | +147.88i | $\langle C^3\Pi^{\pm 1}_{\mp 1} \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma_o^- \rangle$ | $\mp$147.88 |
| | | $\langle C^3\Pi^{\pm 1}_{o} \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_{\pm 1} \rangle$ | $\mp$147.88 |
| $\langle 1^1\Pi_x \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^- \rangle$ | - 60.31i | $\langle 1^1\Pi^{\pm 1}_{o} \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_{\pm 1} \rangle$ | - 60.31 |
| $\langle 2^1\Pi_x \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^- \rangle$ | -144.14i | $\langle 2^1\Pi^{\pm 1}_{o} \lvert H_{so} \rvert X^3\Sigma^-_{\pm 1} \rangle$ | -144.14 |
| $\langle A^3\Pi_x \lvert H_{so} \rvert a^1\Delta(A_1) \rangle$ | + 63.76i | $\langle A^3\Pi^{\pm 1}_{\pm 1} \lvert H_{so} \rvert a^1\Delta^{\pm 2} \rangle$ | $\pm$ 90.19 |
| $\langle C^3\Pi_x \lvert H_{so} \rvert a^1\Delta(A_1) \rangle$ | +143.16i | $\langle C^3\Pi^{\pm 1}_{\pm 1} \lvert H_{so} \rvert a^1\Delta^{\pm 2} \rangle$ | $\pm$202.46 |
| $\langle A^3\Pi_x \lvert H_{so} \rvert b^1\Sigma^+ \rangle$ | + 62.76i | $\langle A^3\Pi^{\pm 1}_{\mp 1} \lvert H_{so} \rvert b^1\Sigma_o^+ \rangle$ | $\pm$ 62.76 |
| $\langle C^3\Pi_x \lvert H_{so} \rvert b^1\Sigma^+ \rangle$ | +135.29i | $\langle C^3\Pi^{\pm 1}_{\mp 1} \lvert H_{so} \rvert b^1\Sigma_o^+ \rangle$ | $\pm$135.29 |

Notation der Zustände wie in Abbildung Nr. 7 eingeführt.

Tabelle Nr. 14 Die berechneten Übergangsmomente des SO - Moleküls

| Momente bezüglich der kartesischen Zustände | Wert ($cm^{-1}$) | Momente bezüglich Bahndrehimpuls Eigenzustände | Wert ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| elektrische Dipolmomente | | | |
| $\langle X^3\Sigma^- \lvert R_z \rvert X^3\Sigma^- \rangle$ | + 0.672 | $\langle X^3\Sigma^- \lvert R_o \rvert X^3\Sigma^- \rangle$ | + 0.672 |
| $\langle b^1\Sigma^+ \lvert R_z \rvert b^1\Sigma^+ \rangle$ | + 0.587 | $\langle b^1\Sigma^+ \lvert R_o \rvert b^1\Sigma^+ \rangle$ | + 0.587 |
| elektrische Dipolübergangsmomente | | | |
| $\langle X^3\Sigma^- \lvert R_z \rvert 2^3\Sigma^- \rangle$ | - 1.054 | $\langle X^3\Sigma^- \lvert R_o \rvert 2^3\Sigma^- \rangle$ | - 1.054 |
| $\langle b^1\Sigma^+ \lvert R_z \rvert 2^1\Sigma^+ \rangle$ | + 0.944 | $\langle b^1\Sigma^+ \lvert R_o \rvert 2^1\Sigma^+ \rangle$ | + 0.944 |
| $\langle b^1\Sigma^+ \lvert R_x \rvert 1^1\Pi_x \rangle$ | + 0.095 | $\langle b^1\Sigma^+ \lvert R_{\mp 1} \rvert 1^1\Pi^{\pm 1} \rangle$ | + 0.095 |
| $\langle b^1\Sigma^+ \lvert R_x \rvert 2^1\Pi_x \rangle$ | + 0.295 | $\langle b^1\Sigma^+ \lvert R_{\mp 1} \rvert 2^1\Pi^{\pm 1} \rangle$ | + 0.295 |
| $\langle A^3\Pi_x \lvert R_y \rvert X^3\Sigma^- \rangle$ | - 0.135 | $\langle A^3\Pi^{\pm 1} \lvert R_{\pm 1} \rvert X^3\Sigma^- \rangle$ | - 0.135 |
| $\langle C^3\Pi_x \lvert R_y \rvert X^3\Sigma^- \rangle$ | + 0.166 | $\langle C^3\Pi^{\pm 1} \lvert R_{\pm 1} \rvert X^3\Sigma^- \rangle$ | + 0.166 |
| $\langle a^1\Delta(A_1) \lvert R_x \rvert 1^1\Pi_x \rangle$ | + 0.157 | $\langle a^1\Delta^{\pm 2} \lvert R_{\pm 1} \rvert 1^1\Pi^{\pm 1} \rangle$ | + 0.222 |
| $\langle a^1\Delta(A_1) \lvert R_x \rvert 2^1\Pi_x \rangle$ | - 0.253 | $\langle a^1\Delta^{\pm 2} \lvert R_{\pm 1} \rvert 2^1\Pi^{\pm 1} \rangle$ | - 0.358 |
| elektrischer Quadrupolübergang | | | |
| $\langle a^1\Delta(A_1) \lvert Q \rvert b^1\Sigma^+ \rangle^a$ | + 2.094 | $\langle a^1\Delta^{\pm 2} \lvert Q_{\pm 2} \rvert b^1\Sigma^+ \rangle^a$ | + 2.094 |

a) $Q = {}^1/_{\sqrt{2}}(X^2-Y^2)$ ; $Q_{\pm 2} = {}^1/_{\sqrt{2}}\{{}^1/_{\sqrt{2}}(X^2-Y^2) \pm \sqrt{2}(XY)\}$

Tabelle Nr. 15 Die berechneten Spin - Bahn - Entwicklungskoeffizienten des SO - Moleküls

| Ω - Eigenwert-komponente | Nummer / Koeffizient | 1 | $\tilde{1}$ | 2 | $\tilde{2}$ | 3 | $\tilde{3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $X^3\Sigma^- m_s=0$ | a | -0.0285 | +0.00116 | -0.00140 | -0.00305 | +0.00104 | +0.00305 |
| $X^3\Sigma^- m_s=+1$ | b | +0.00140 | +0.00305 | +0.00112 | +0.00256 | | |
| $X^3\Sigma^- m_s=-1$ | c | -0.00140 | -0.00305 | +0.00112 | -0.00256 | | |
| $a^1\Delta^{\pm 2} m_s=0$ | d | -0.00229 | -0.00480 | | | | |
| $a^1\Delta^{\pm 2} m_s=0$ | e | +0.00229 | +0.00480 | | | | |
| $b^1\Sigma^+ m_s=0$ | f | +0.0285 | -0.00148 | +0.00179 | +0.00357 | -0.00179 | -0.00357 |

Die Bezeichnung : $\tilde{1}$ , $\tilde{2}$ und $\tilde{3}$ gilt für die zweiten Zustände der entsprechenden Symmetrie

Tabelle Nr. 16 Darstellung der molekularen Zustände eines linearen Moleküls in der $C_{2v}$ und $D_{2h}$ Untergruppe ( Z - Achse als Kernverbindungsachse)

| $C_{\infty v}$ ; $D_{\infty h}$ | $C_{2v}$ | $D_{2h}$ |
|---|---|---|
| $\Sigma^{+}(g,u)$ | $A_1$ | $A_g$ ; $A_u$ |
| $\Sigma^{-}(g,u)$ | $A_2$ | $B_{1g}$; $B_{1u}$ |
| $\Pi^{\pm 1}(g,u)$ | $\Pi_x = B_1$ | $B_{2g}$; $B_{2u}$ |
| | $\Pi_y = B_2$ | $B_{3g}$; $B_{3u}$ |
| $\Delta^{\pm 2}(g,u)$ | $\Delta(A_1) = A_1$ | $A_g$ ; $A_u$ |
| | $\Delta(A_2) = A_2$ | $B_{1g}$; $B_{1u}$ |

Tabelle Nr. 17 Experimentelle molekulare Parameter der tiefsten sechs $O_2$ - Zustände

| Zustand | $T_e$ ($cm^{-1}$) | $D_e$(eV) | $R_e$(Å) | $\omega_e$($cm^{-1}$) | $\omega_e x_e$ ($cm^{-1}$) | $B_e$($cm^{-1}$) | $\alpha_e$($cm^{-1}$) | Spin-Bahn-Aufspaltung ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A^3\Sigma^+_u$ | 35398 | 0.824 | 1.522 | 799.1 | 12.16 | 0.911 | 0.0141 | $\lambda$=4.95 |
| $A'^3\Delta_u$ | $T_{oo}$=34213[a]<br>$T_{oo}$=34384[b]<br>34608[c]<br>$T_{oo}$=34320[d]<br>$T_{oo}$=34225[e] | 0.907 | 1.48 | 803.5[a,b]<br>814.0[c]<br>850.<br>812.[e] | 8.18[a,b]<br>9.94[c]<br>20.<br>9.6[e] | 0.96 | 0.026 | A=-75[c] |
| $c^1\Sigma^-_u$ | 33057 | 1.114 | 1.517 | 794.3 | 12.74 | 0.916 | 0.0139 | |
| $b^1\Sigma^+_g$ | 13195 | 3.577 | 1.227 | 1432.8 | 14.00 | 1.400 | 0.0182 | |
| $a^1\Delta_g$ | 7918 | 4.231 | 1.216 | 1483.5<br>1510.2[a]<br>1500.6[c]<br>1507.[f] | 12.9<br>13.4[a]<br>13.0[c]<br>13.8[f] | 1.426 | 0.0171 | |
| $X^3\Sigma^-_g$ | 0.0 | 5.213 | 1.208 | 1580.2 | 11.98 | 1.446 | 0.0159 | $\lambda$=1.985 |

Alle Werte soweit nicht anders angegeben aus Referenz (28) und (52)

a) Ref. (54) aus dem $A'^3\Delta_u \rightarrow a^1\Delta_g$ Übergang
b) Ref. (54) aus dem $A'^3\Delta_u \rightarrow X^3\Sigma^-_g$ Übergang
c) Ref. (57) $N_2$ - Matrix - Ergebnisse
d) Ref. (28) aus dem $A'^3\Delta_u \rightarrow X^3\Sigma^-_g$ Übergang
e) Ref. (55) aus dem $A'^3\Delta_u \rightarrow a^1\Delta_g$ Übergang
f) Ref. (53) Xe - Matrix - Ergebnisse

Tabelle Nr. 18 Die technischen Einzelheiten der CI - Berechnungen am $O_2$ - Molekül.

| Symmetrie | Zustand | Schwelle = 25 H xMyR[a] | Anzahl SAF's[b] erzeugt / selektiert | $c^2$ [b] | Schwelle = 7.5 H SAF's[b] selektiert | $c^2$ [b] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $^3B_{1g}$ | $x\,^3\Sigma^-_g$ | 17M3R | 476430/4277 | 0.954 | 9972 | 0.954 |
| | $2.\,^3\Sigma^-_g$ | " | " | 0.903 | " | 0.885 |
| | $1.\,^3\Delta_g$ | " | " | 0.904 | " | 0.885 |
| $^1B_{1g}$ | $a\,^1\Delta_g$ | 6M1R | /1703 | 0.947 | / | / |
| $^1A_g$ | $a\,^1\Delta_g$ | 19M5R | 162411/4899 | 0.946 | 9946 | 0.943 |
| | $b\,^1\Sigma^+_g$ | " | " | 0.946 | " | 0.943 |
| | $2.\,^1\Delta_g$ | " | " | 0.910 | " | 0.905 |
| | $2.\,^1\Sigma^+_g$ | " | " | 0.928 | " | 0.922 |
| | $3.\,^1\Sigma^+_g$ | " | " | 0.917 | / | / |
| $^1A_u$ | $c\,^1\Sigma^-_u$ | 6M2R | 98127/2564 | 0.942 | 6029 | 0.939 |
| | $1.\,^1\Delta_u$ | " | " | 0.015 | " | 0.910 |
| $^3B_{1u}$ | $A'\,^3\Delta_u$ | 8M2R | 151469/2309 | 0.946 | 5285 | 0.944 |
| | $A\,^3\Sigma^+_u$ | " | " | 0.946 | " | 0.943 |
| $^3A_u$ | $A'\,^3\Delta_u$ | 12M2R | 281505/2909 | 0.946 | 6569 | 0.943 |
| | $B\,^3\Sigma^-_u$ | " | " | 0.932 | " | 0.921 |
| $^1B_{2u}$ | $1.\,^1\Pi_{ux}$ | 16M2R | 233032/3954 | 0.913 | 5988 | 0.864 |
| | $2.\,^1\Pi_{ux}$ | " | " | 0.906 | " | 0.918 |
| $^3B_{2u}$ | $1.\,^3\Pi_{ux}$ | 16M2R | 409138/4412 | 0.921 | 7167 | 0.911 |
| | $2.\,^3\Pi_{ux}$ | " | " | 0.911 | " | 0.902 |
| $^1B_{2g}$ | $1.\,^1\Pi_{gx}$ | 16M2R | 212106/3478 | 0.900 | 8141 | 0.900 |
| | $2.\,^1\Pi_{gx}$ | " | " | 0.934 | " | 0.931 |
| $^3B_{2g}$ | $1.\,^3\Pi_{gx}$ | 15M2R | 356675/3965 | 0.931 | 9554 | 0.927 |
| | $2.\,^3\Pi_{gx}$ | " | " | 0.900 | " | 0.901 |

a) Bezeichnung wie in Tabelle Nr. 2 eingeführt

b) Werte beim O - O Abstand 2.3 a.u angegeben.

Tabelle Nr. 19 Berechnete molekulare Parameter der tiefsten sechs $O_2$ Zustände

| Zustand | Werte aus Polynom - Fit | | | Werte aus Spline - Fit | | | Spin-Bahn-Aufspaltung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T_e$ ($cm^{-1}$) | $R_e$ (Å) | $\omega_e$ ($cm^{-1}$) | $T_e$ ($cm^{-1}$) | $R_e$ (Å) | $\omega_e$ ($cm^{-1}$) | ($cm^{-1}$) |
| $A^3\Sigma^+_u$ | 33380. | 1.59 | 654. | 33050. | 1.59 | 725. | $\lambda$=5.0 |
| $A'^3\Delta_u(B_{1u})$ | 32790. | 1.58 | 668. | 32510. | 1.59 | 717. | A=-73.8 |
| $\Omega$=2 $(A_u)$ | (32564.) | (1.58) | (641.) | (32280.) | (1.58) | (712.) | |
| $c^1\Sigma^-_u$ | 30997. | 1.56 | 665. | 30760. | 1.57 | 720. | |
| $b^1\Sigma^+_g$ | 12515. | 1.24 | 1378. | 12420. | 1.23 | 1267. | |
| $a^1\Delta_g(A_g)$ | 7607. | 1.23 | 1461. | 7495. | 1.22 | 1356. | |
| $X^3\Sigma^-_g$ | 0.0 | 1.216 | 1509. | 0.0 | 1.200 | 1360. | $\lambda$=1.97 [a] |

a) Wert aus Ref. (11)

Beim $^3\Delta_u$ - Zustand sind die Ergebnisse der $^3A_u$ - Komponente in Klammern angegeben.

Tabelle Nr. 20 Die Linien der elektronischen Übergänge U1 - U4 ( $\nu' = 0$ )

| $\nu''$ = | $X^3\Sigma_g^- \Omega=\pm1 \leftarrow c^1\Sigma_u^-$ | | $a^1\Delta_g^{\pm2} \leftarrow A'^3\Delta_u \Omega=\pm3$ | | $X^3\Sigma_g^- \Omega=\pm1 \leftarrow A'^3\Delta_u \Omega=\pm2$ | | $a^1\Delta_g^{\pm2} \leftarrow A'^3\Delta_u \Omega=\pm2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\Delta E_{\nu'\nu''}$ | $\Gamma$ sec$^{-1}$ | $\Delta E_{\nu'\nu''}$ | $\Gamma$ sec$^{-1}$ | $\Delta E_{\nu'\nu''}$ | $\Gamma$ sec$^{-1}$ | $\Delta E_{\nu'\nu''}$ | $\Gamma$ sec$^{-1}$ |
| 0 | 32662 | 0.00001 | 26332 | 0.00011 | 34363 | 0.00005 | 26482 | 0.00007 |
| 1 | 31107 | 0.00019 | 24849 | 0.00126 | 32807 | 0.00057 | 24999 | 0.00073 |
| 2 | 29574 | 0.00114 | 23392 | 0.00675 | 31275 | 0.00320 | 23542 | 0.00365 |
| 3 | 28065 | 0.00444 | 21959 | 0.02363 | 29765 | 0.01179 | 22109 | 0.01193 |
| 4 | 26579 | 0.01232 | 20553 | 0.06012 | 28279 | 0.03204 | 20703 | 0.02827 |
| 5 | 25116 | 0.02568 | 19173 | 0.11661 | 26816 | 0.06775 | 19323 | 0.05093 |
| 6 | 23676 | 0.04154 | 17819 | 0.17762 | 25376 | 0.11501 | 17969 | 0.07179 |
| 7 | 22259 | 0.05330 | 16492 | 0.21560 | 23959 | 0.15987 | 16642 | 0.08043 |
| 8 | 20864 | 0.05496 | 15189 | 0.20972 | 22564 | 0.18399 | 15339 | 0.07206 |
| 9 | 19491 | 0.04606 | 13913 | 0.16296 | 21191 | 0.17647 | 14063 | 0.05155 |
| 10 | 18140 | 0.03174 | 12662 | 0.09990 | 19840 | 0.14160 | 12812 | 0.02914 |
| 11 | 16812 | 0.01806 | 11437 | 0.04737 | 18512 | 0.09447 | 11587 | 0.01278 |
| 12 | 15504 | 0.00846 | 10238 | 0.01695 | 17204 | 0.05151 | 10388 | 0.00425 |
| 13 | 14208 | 0.00332 | 9062 | 0.00444 | 15908 | 0.02293 | 9212 | 0.00104 |
| 14 | 12918 | 0.00114 | 7911 | 0.00082 | 14618 | 0.00868 | 8061 | 0.00018 |

Tabelle Nr. 20 Fortsetzung Die Linien der elektronischen Übergänge U5 - U8 ($\nu'=0$)

| | $X^3\Sigma_g^- \ \Omega=0 \leftarrow A'^3\Delta_u \ \Omega=\pm1$ | | $a^1\Delta_g^{\pm2} \leftarrow A'^3\Delta_u \ \Omega=\pm1$ | | $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow A'^3\Delta_u \ \Omega=\pm1$ | | $X^3\Sigma_g^- \ \Omega=0 \leftarrow A^3\Sigma_u^+ \ \Omega=\pm1$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu''=$ | $\Delta E_{\nu'\nu''}$ | $\Gamma$ sec$^{-1}$ | $\Delta E_{\nu'\nu''}$ | $\Gamma$ sec$^{-1}$ | $\Delta E_{\nu'\nu''}$ | $\Gamma$ sec$^{-1}$ | $\Delta E_{\nu'\nu''}$ | $\Gamma$ sec$^{-1}$ |
| 0 | 34513 | 0.00005 | 26632 | 0.00000 | 21393 | 0.00010 | 35006 | 0.00000 |
| 1 | 32957 | 0.00060 | 25149 | 0.00000 | 19988 | 0.00097 | 33450 | 0.00011 |
| 2 | 31425 | 0.00334 | 23692 | 0.00003 | 18611 | 0.00451 | 31918 | 0.00096 |
| 3 | 29915 | 0.01231 | 22259 | 0.00011 | 17262 | 0.01350 | 30408 | 0.00467 |
| 4 | 28429 | 0.03351 | 20853 | 0.00035 | 15941 | 0.02868 | 28922 | 0.01540 |
| 5 | 26966 | 0.07096 | 19473 | 0.00082 | 14648 | 0.04526 | 27459 | 0.03725 |
| 6 | 25526 | 0.12065 | 18119 | 0.00147 | 13382 | 0.05436 | 26019 | 0.07063 |
| 7 | 24109 | 0.16802 | 16792 | 0.00205 | 12145 | 0.05015 | 24602 | 0.07486 |
| 8 | 22714 | 0.19380 | 15489 | 0.00223 | 10935 | 0.03539 | 23207 | 0.13619 |
| 9 | 21341 | 0.18635 | 14213 | 0.00189 | 9753 | 0.01883 | 21834 | 0.14169 |
| 10 | 19990 | 0.14994 | 12962 | 0.00122 | 8599 | 0.00734 | 20483 | 0.12298 |
| 11 | 18662 | 0.10034 | 11737 | 0.00058 | 7473 | 0.00200 | 19155 | 0.08881 |
| 12 | 17354 | 0.05898 | 10538 | 0.00019 | 6375 | 0.00036 | 17847 | 0.05243 |
| 13 | 16058 | 0.02452 | 9362 | 0.00005 | 5304 | 0.00004 | 16551 | 0.02532 |
| 14 | 14768 | 0.00932 | 8211 | 0.00000 | 4259 | 0.00000 | 15261 | 0.01054 |

Tabelle Nr. 20 Fortsetzung Die Linien der elektronischen Übergänge U9 - U12 ( $\nu'=0$ )

| | $X^3\Sigma_g^- \Omega=\pm1 \leftarrow A^3\Sigma_u^+ \Omega=\pm1$ | | $a^1\Delta_g^{\pm2} \leftarrow A^3\Sigma_u^+ \Omega=\pm1$ | | $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow A^3\Sigma_u^+ \Omega=\pm1$ | | $X^3\Sigma_g^- \Omega=\pm1 \leftarrow A^3\Sigma_u^+ \Omega=0$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu''=$ | $\Delta E_{\nu'\nu''}$ | $\Gamma$ $sec^{-1}$ | $\Delta E_{\nu'\nu''}$ | $\Gamma$ $sec^{-1}$ | $\Delta E_{\nu'\nu''}$ | $\Gamma$ $sec^{-1}$ | $\Delta E_{\nu'\nu''}$ | $\Gamma$ $sec^{-1}$ |
| 0 | 35006 | 0.00010 | 27125 | 0.00001 | 21886 | 0.00001 | 35006 | 0.00000 |
| 1 | 33450 | 0.00195 | 25642 | 0.00023 | 20481 | 0.00021 | 33450 | 0.00024 |
| 2 | 31918 | 0.01657 | 24185 | 0.00175 | 19104 | 0.00134 | 31918 | 0.00199 |
| 3 | 30408 | 0.08264 | 22752 | 0.00772 | 17755 | 0.00488 | 30408 | 0.00969 |
| 4 | 28922 | 0.27798 | 21346 | 0.02291 | 16434 | 0.01181 | 28922 | 0.03183 |
| 5 | 27459 | 0.68599 | 19966 | 0.04932 | 15141 | 0.02052 | 27459 | 0.07709 |
| 6 | 26019 | 1.30983 | 18612 | 0.08088 | 13875 | 0.02663 | 26019 | 0.14604 |
| 7 | 24602 | 1.99149 | 17285 | 0.10319 | 12638 | 0.02624 | 24602 | 0.22370 |
| 8 | 23207 | 2.44298 | 15982 | 0.10335 | 11428 | 0.01969 | 23207 | 0.28103 |
| 9 | 21834 | 2.44583 | 14706 | 0.08172 | 10246 | 0.01123 | 21834 | 0.29206 |
| 10 | 20483 | 2.02939 | 13455 | 0.05114 | 9092 | 0.00480 | 20483 | 0.25320 |
| 11 | 19155 | 1.40602 | 12230 | 0.02519 | 7966 | 0.00150 | 19155 | 0.18262 |
| 12 | 17847 | 0.80755 | 11031 | 0.00964 | 6868 | 0.00033 | 17847 | 0.10765 |
| 13 | 16551 | 0.38759 | 9855 | 0.00285 | 5797 | 0.00005 | 16551 | 0.05191 |
| 14 | 15261 | 0.16376 | 8704 | 0.00064 | 4752 | 0.00000 | 15261 | 0.02155 |

## Anhang B ; Abbildungen

### Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1 ) Schematische Darstellung der Ω - Komponenten des $X^3\Sigma_g^-$ , $a^1\Delta_g$ und $b^1\Sigma_g^+$ Zustandes im $O_2$ bzw. $S_2$ - Molekül.

Abb. 2 ) Analyse des $b^1\Sigma_g^+ \longrightarrow X^3\Sigma_g^-$ $m_s=0$ Überganges im $O_2$ bzw $S_2$ Molekül.

Abb. 3 ) Analyse des $b^1\Sigma_g^+ \longrightarrow X^3\Sigma_g^-$ $m_s=\pm 1$ Überganges im $O_2$ bzw. $S_2$ Molekül.

Abb. 4 ) Analyse des $b^1\Sigma_g^+ \longrightarrow a^1\Delta_g^{\pm 2}$ Überganges im $O_2$ bzw. $S_2$ Molekül.

Abb. 5 ) Analyse des $a^1\Delta_g^{\pm 2} \longrightarrow X^3\Sigma_g^-$ $m_s=0$ Überganges im $O_2$ bzw. $S_2$ Molekül.

Abb. 6 ) Analyse des $a^1\Delta_g^{\pm 2} \longrightarrow X^3\Sigma_g^-$ $m_s=\pm 1$ Überganges im $O_2$ bzw. $S_2$ Molekül.

Abb. 7 ) Schematische Darstellung der Ω - Komponenten des $X^3\Sigma^-$ , $a^1\Delta$ und $b^1\Sigma^+$ Zustandes im SO - Molekül.

Abb. 8 ) Analyse des $b^1\Sigma^+ \longrightarrow X^3\Sigma^-$ $m_s=0$ Überganges im SO Molekül.

Abb. 9 ) Analyse des $b^1\Sigma^+ \longrightarrow X^3\Sigma^-$ $m_s=\pm 1$ Überganges im SO Molekül.

Abb. 10) Analyse des $a^1\Delta^{\pm 2} \longrightarrow X^3\Sigma^-$ $m_s=\pm 1$ Überganges im SO Molekül.

Abb. 11) In der Ω - Quantenzahl geblockte,reelle und symmetrische Störungsmatrix , am Beispiel des $O_2$ Moleküls. Bei den Zuständen ist die $m_s$ -Quanten-

zahl in Klammern angegeben. Die berechneten Spin-Bahn - Matrixelemente sind unterstichen.

Abb. 12) Die mit dem MRD-CI - Verfahren berechneten $O_2$ Potentialkurven. Die drei Herzberg - Zustände ( $c^1\Sigma_u^-$ , $A'^3\Delta_u$ und $A^3\Sigma_u^+$ ) und die tiefer liegenden g - Zustände ( $X^3\Sigma_g^-$ , $a^1\Delta_g$ und $b^1\Sigma_g^+$ ),zwischen denen die Übergänge untersucht werden sind als durchgezogene Linien und alle Entwicklungs - zustände als unterbrochene Linien gezeichnet.

Abb. 13) Variation der Spin - Bahn - Matrixelemente zwischen den $\Sigma_{(g,u)}$ und den $\Delta_{(g,u)}$ Zuständen im $O_2$ mit dem Bindungsabstand.

Abb. 14) Variation der Spin - Bahn - Matrixelemente zwischen den $\Pi_g$ und dem $X^3\Sigma_g^-$ , $a^1\Delta_g$ und $b^1\Sigma_g^+$ Zuständen im $O_2$ mit dem Bindungsabstand.

Abb. 15) Variation der Spin - Bahn - Matrixelemente zwischen den $\Pi_u$ und dem $c^1\Sigma_u^-$ , $A'^3\Delta_u$ und $A^3\Sigma_u^+$ Zuständen im $O_2$ mit dem Bindungsabstand.

Abb. 16) Schematische Darstellung der verbotenen Übergänge des $c^1\Sigma_u^-$ Zustandes im $O_2$.Die Spin - Bahn - Kopplungen sind als einfache Linien und die erlaubten elektrischen Dipolübergänge sind als Doppellinien gezeichnet.

Abb. 17) Schematische Darstellung der verbotenen Übergänge des $A'^3\Delta_u$ Zustandes im $O_2$. Die Spin - Bahn - Kopplungen sind als einfache Linien und die erlaubten Dipolübergänge als Doppellinien gezeichnet. Die durchgezogenen Doppellinien entvölkert das $\Omega = 3$ Niveau , die unterbrochenen Doppellinien das $\Omega = 2$ Niveau und die strichpunkttierten Doppellinien das $\Omega = 1$ Niveau.

Abb. 18) Schematische Darstellung der verbotenen Übergänge aus dem $A^3\Sigma_u^+$ Zustand im $O_2$. Die durchgezogenen Dipol - Doppellinien entvölkern das $\Omega = 1$ Niveau und die unterbrochenen Doppellinien das $\Omega = 0$ Niveau.

Abb. 19) Variation der berechneten Übergangsmomente "$\mu$" ( Übergänge U1,U2,U3 und U4 ) mit dem Bindungabstand.

Abb. 20) Variation der berechneten Übergangsmomente "$\mu$" ( Übergänge U5,U6,U7, und U8) mit dem Bidungsabstand.

Abb. 21) Variation der berechneten Übergangsmomente "$\mu$" ( Übergänge U9,U10,U11 und U12 ) mit dem Bindungsabstand.

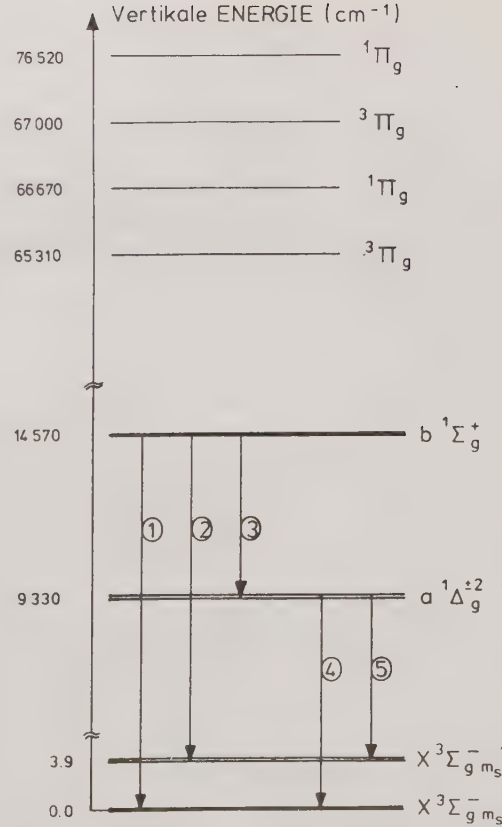
Abb. 22) Das Schwingungsspektrum des elektronischen Überganges $c^1\Sigma_u^- \longrightarrow X^3\Sigma_g^-$ $m_s=\pm 1$ im Vergleich mit dem experimentellen Spektrum von T.G. Slanger (54).

Abb. 23) Vergleich der berechneten-, Morse-und RKR - Potentialkurven der sechs tiefsten $O_2$ Zustände.

Abb. 24) Das elektronische Schwingungsspektrum aller Übergänge zwischen den drei Herzberg Zuständen und den tiefer liegenden g- Zuständen.

Abb. 25) Variation der berechneten Übergangsmomente "$\mu$" ( $b^1\Sigma_g^+ \text{ — } X^3\Sigma_g^-$ $m_s=\pm 1$ ; $a^1\Delta_g^{\pm 2} \text{ — } X^3\Sigma_g^-$ $m_s=\pm 1$ und $b^1\Sigma_g^+ \text{ — } a^1\Delta_g^{\pm 2}$) mit dem Bindungsabstand.

# $O_2$ Molekül (bzw. $S_2$)




Störungstheoretisch berechnete Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator $H = H_o + H_{so}$

$$\Phi(^1\Sigma_g^+) = {}^1\Sigma_g^+ + f_1\,{}^3\Sigma_{g\,m_s=0}^- + f_2\,{}^3\Pi_{g\,m_s=1}^{-1} + f_3\,{}^3\Pi_{g\,m_s=-1}^{+1}$$

$$\Phi(^1\Delta_g^{-2}) = {}^1\Delta_g^{-2} + e_1\,{}^3\Pi_{g\,m_s=-1}^{-1}$$

$$\Phi(^1\Delta_g^{+2}) = {}^1\Delta_g^{+2} + d_1\,{}^3\Pi_{g\,m_s=+1}^{+1}$$

$$\Phi(^3\Sigma_{g\,m_s=-1}^-) = {}^3\Sigma_{g\,m_s=-1}^- + c_1\,{}^3\Pi_{g\,m_s=0}^{-1} + c_2\,{}^1\Pi_g^{-1}$$

$$\Phi(^3\Sigma_{g\,m_s=+1}^-) = {}^3\Sigma_{g\,m_s=+1}^- + b_1\,{}^3\Pi_{g\,m_s=0}^{+1} + b_2\,{}^1\Pi_g^{+1}$$

$$\Phi(^3\Sigma_{g\,m_s=0}^-) = {}^3\Sigma_{g\,m_s=0}^- + a_1\,{}^1\Sigma_g^+ + a_2\,{}^3\Pi_{g\,m_s=+1}^{-1} + a_3\,{}^3\Pi_{g\,m_s=-1}^{+1}$$

Übergang Nr. 1 $\Phi(^1\Sigma_g^+) \rightarrow \Phi(^3\Sigma_g^- m_s=0)$

$$\Gamma = N \left| \left\langle {}^1\Sigma_g^+ + f_1 {}^3\Sigma_{g\,m_s=0}^- + f_2 {}^3\Pi_{g\,m_s=1}^{-1} + f_3 {}^3\Pi_{g\,m_s=-1}^{+1} \right| \hat{O} \left| {}^3\Sigma_{g\,m_s=0}^- + a_1 {}^1\Sigma_g^+ + a_2 {}^3\Pi_{g\,m_s=1}^{-1} + a_3 {}^3\Pi_{g\,m_s=-1}^{+1} \right\rangle \right|^2$$

el. Quadrupolmomente

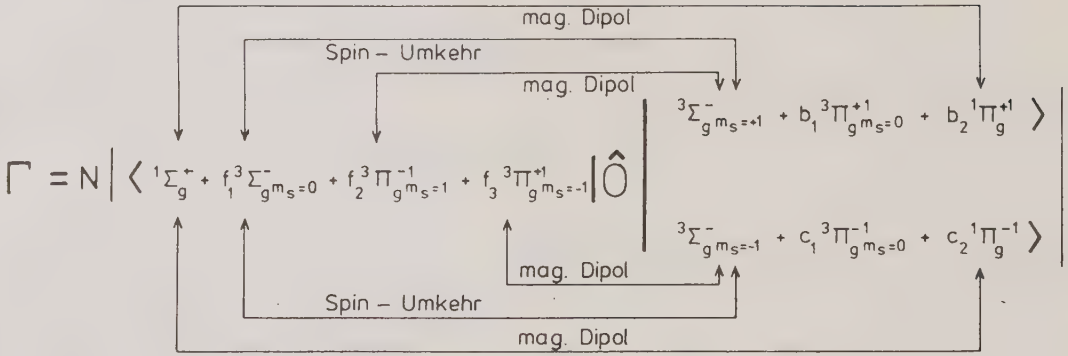
$$\Gamma = N \left| f_1^* \langle {}^3\Sigma_g^- \mid Q_{3Z^2-R^2} \mid {}^3\Sigma_g^- \rangle + a_1 \langle {}^1\Sigma_g^+ \mid Q_{3Z^2-R^2} \mid {}^1\Sigma_g^+ \rangle \right|^2$$

$$= 1.5 \cdot 10^{-7} \ \frac{1}{\text{SEC}}$$

$$\rightarrow \quad \tau_1 = 6.5 \cdot 10^6 \ \text{sec}$$

Abbildung Nr. 2

## Übergang Nr. 2 $\Phi(^1\Sigma_g^+) \rightarrow \Phi(^3\Sigma_{g\,m_s=\pm 1}^-)$

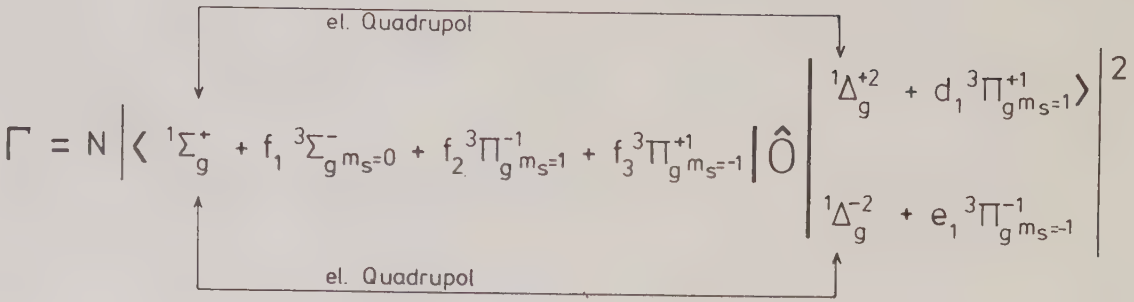



$$\Gamma_{^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_{g\,m_s=1}^-} = N \left| b_2 \langle {}^1\Sigma_g^+ | L_- | {}^1\Pi_g^{+1} \rangle + f_1^* \langle {}^3\Sigma_g^-, s=1, m_s=0 | 2S_- | {}^3\Sigma_g^-, s=1, m_s=1 \rangle + f_2^* \langle {}^3\Pi_g^{-1} | L_- | {}^3\Sigma_g^- \rangle \right|^2$$

$\Gamma_{^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_{g\,m_s=-1}^-}$ .... analog

$$\Gamma_2 = 0.085 \ \frac{1}{\text{sec}} \longrightarrow \tau_2 = 11.65 \ \text{sec}$$

## Übergang Nr. 3 $\Phi(^1\Sigma_g^+) \rightarrow \Phi(^1\Delta_g^{\pm 2})$

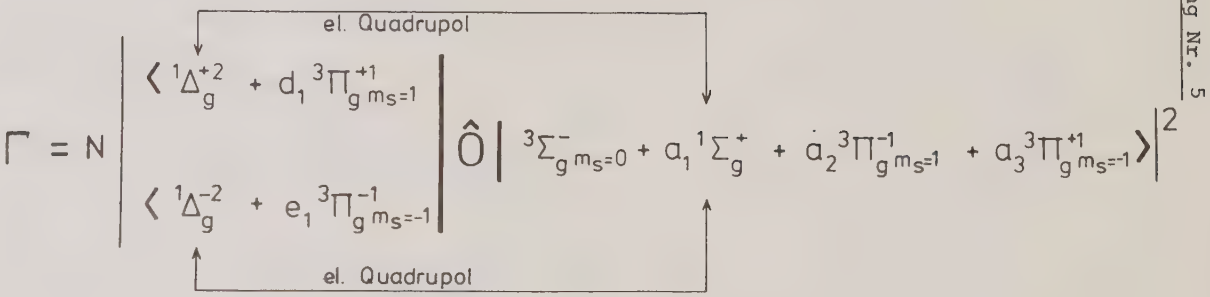



$$\Gamma_{^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta_g^{+2}} = N \left| \langle {}^1\Sigma_g^+ | \text{el. Q.} | {}^1\Delta_g^{+2} \rangle \right|^2$$

$\Gamma_{^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta_g^{-2}}$ .... analog

$$\Gamma_3 = 1.38 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{sec}} \longrightarrow \qquad \tau_3 = 720 \text{ sec}$$

## Übergang Nr. 4 $\Phi(^1\Delta_g) \rightarrow \Phi(^3\Sigma^-_{g\, m_s=0})$

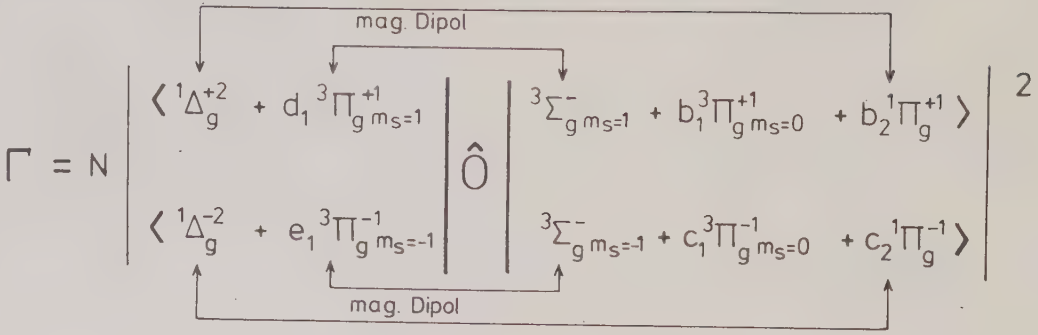



$$\Gamma_{^1\Delta_g^{+2} \rightarrow ^3\Sigma^-_{g\, m_s=0}} = N \left| \, a_1 \langle\, ^1\Delta_g^{+2} \left| \text{el. Q} \right| \, ^1\Sigma_g^+ \rangle \, \right|^2$$

$\Gamma_{^1\Delta_g^{-2} \rightarrow ^3\Sigma^-_{g\, m_s=0}}$ .... analog

$$\Gamma_4 = 9.5 \cdot 10^{-7} \, \frac{1}{\text{sec}} \longrightarrow \tau_4 = 1 \cdot 10^6 \text{ sec}$$

Übergang Nr. 5 $\Phi(^1\Delta_g) \longrightarrow \Phi(^3\Sigma^-_{g\, m_s=\pm1})$

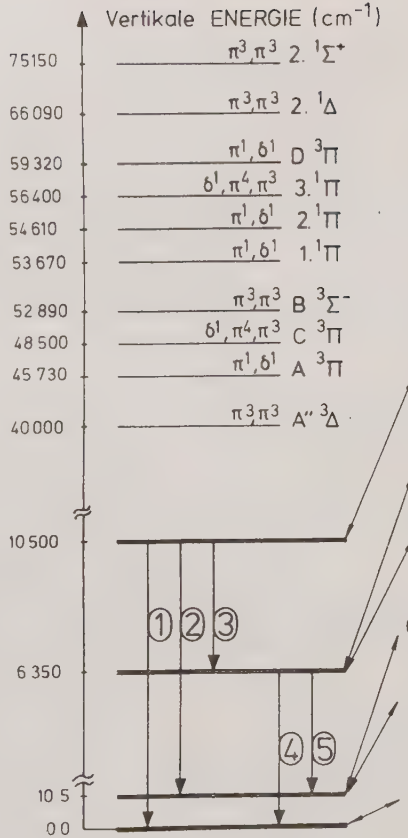



$$\Gamma_{{}^1\Delta_g^{+2} \rightarrow {}^3\Sigma^-_{g\, m_s=1}} = N \left| d_1^* \langle {}^3\Pi_g^{+1} | L_+ | {}^3\Sigma_g^- \rangle + b_2 \langle {}^1\Delta_g^{+2} | L_+ | {}^1\Pi_g^{+1} \rangle \right|^2$$

$\Gamma_{{}^1\Delta_g^{-2} \rightarrow {}^3\Sigma^-_{g\, m_s=-1}}$ .... analog

$$\Gamma_5 = 1.9 \cdot 10^{-4}\ \frac{1}{\text{sec}} \longrightarrow \tau_5 = 5270\ \text{sec}$$

# SO Molekül




Störungstheoretisch berechnete Eigenfunktionen

zum Hamilton – Operator $H = H_o + H_{so}$.

$$\Phi(b^1\Sigma_0^+) = b^1\Sigma_0^+ + f_1 X^3\Sigma_0^- + \tilde{f}_1 2^3\Sigma_0^- + f_2 A^3\Pi_1^{-1} + \tilde{f}_2 C^3\Pi_1^{-1} + f_3 A^3\Pi_{-1}^{+1} + \tilde{f}_3 C^3\Pi_{-1}^{+1}$$

$$\Phi(a^1\Delta_0^{-2}) = a^1\Delta_0^{-2} + e_1 A^3\Pi_{-1}^{-1} + \tilde{e}_1 C^3\Pi_{-1}^{-1}$$

$$\Phi(a^1\Delta_0^{+2}) = a^1\Delta_0^{+2} + d_1 A^3\Pi_{+1}^{+1} + \tilde{d}_1 C^3\Pi_{+1}^{+1}$$

Bezeichnung $\left(^{2s+1}\Pi^{m_l}_{m_s}\right)$

$$\Phi(X^3\Sigma_{-1}^-) = X^3\Sigma_{-1}^- + c_1 A^3\Pi_0^{-1} + \tilde{c}_1 C^3\Pi_0^{-1} + c_2 1^1\Pi_0^{-1} + \tilde{c}_2 2^1\Pi_0^{-1} + c_3 A''^3\Sigma_{-1}^+$$

$$\Phi(X^3\Sigma_{+1}^-) = X^3\Sigma_{+1}^- + b_1 A^3\Pi_0^{+1} + \tilde{b}_1 C^3\Pi_0^{+1} + b_2 1^1\Pi_0^{+1} + \tilde{b}_2 2^1\Pi_0^{+1} + b_3 A''^3\Sigma_{+1}^+$$

$$\Phi(X^3\Sigma_0^-) = X^3\Sigma_0^- + a_1 b^1\Sigma_0^+ + \tilde{a}_1 2^1\Sigma_0^+ + a_2 A^3\Pi_{+1}^{-1} + \tilde{a}_2 C^3\Pi_{+1}^{-1} + a_3 A^3\Pi_{-1}^{+1} + \tilde{a}_3 C^3\Pi_{-1}^{+1}$$

Übergang Nr. 1 : $\Phi(^1\Sigma^+) \longrightarrow \Phi(^3\Sigma^-_{m_s=0})$

$$\Gamma = N \Big| \langle b^1\Sigma^+_0 + f_1 X^3\Sigma^-_0 + \tilde{f}_1 2^3\Sigma^-_0 + f_2 A^3\Pi^{-1}_{+1} + \tilde{f}_2 C^3\Pi^{-1}_{+1} + f_3 A^3\Pi^{+1}_{-1} + \tilde{f}_3 C^3\Pi^{+1}_{-1} \Big|$$

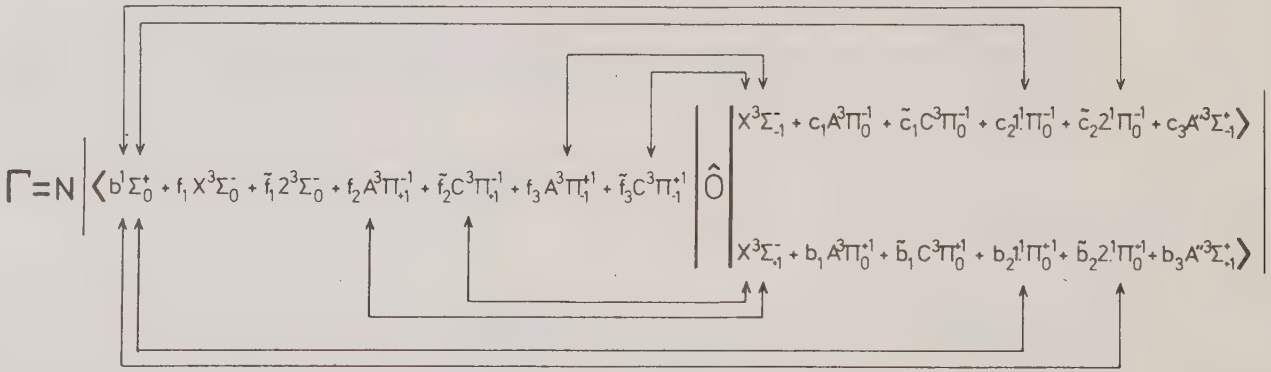
$$\hat{O} \Big| X^3\Sigma^-_0 + a_1 b^1\Sigma^+_0 + \tilde{a}_1 2^1\Sigma^+_0 + a_2 A^3\Pi^{-1}_{+1} + \tilde{a}_2 C^3\Pi^{-1}_{+1} + a_3 A^3\Pi^{+1}_{-1} + \tilde{a}_3 C^3\Pi^{+1}_{-1} \rangle \Big|^2$$

$$\Gamma = N \Big| a_1 \langle b^1\Sigma^+ | R_z | b^1\Sigma^+ \rangle + f_1^* \langle X^3\Sigma^- | R_z | X^3\Sigma^- \rangle$$

$$+ \tilde{a}_1 \langle b^1\Sigma^+ | R_z | 2^1\Sigma^+ \rangle + \tilde{f}_1^* \langle 2^3\Sigma^- | R_z | X^3\Sigma^- \rangle \Big|^2$$

$$\Gamma_1 = 63.0 \ \frac{1}{\text{sec}} \longrightarrow \tau_1 = 15.8 \text{ msec}$$

Übergang Nr. 2 : $\Phi(^1\Sigma^+) \longrightarrow \Phi(^3\Sigma^-_{m_S=\pm1})$




$$\Gamma_{^1\Sigma^+ \to {}^3\Sigma^-_{+1}} = N \left| b_2 \langle b^1\Sigma^+ | \vec{R} | 1^1\Pi^{+1} \rangle + f_2^* \langle A^3\Pi^{-1} | \vec{R} | X^3\Sigma^- \rangle + \tilde{b}_2 \langle b^1\Sigma^+ | \vec{R} | 2^1\Pi^{+1} \rangle + \tilde{f}_2'' \langle C^3\Pi^{-1} | \vec{R} | X^3\Sigma^- \rangle \right|^2$$

$\Gamma_{^1\Sigma^+ \to {}^3\Sigma^-_{-1}}$ analog

$$\Gamma_2 = 9.7 \ \frac{1}{\text{sec}} \longrightarrow \tau_2 = 100 \ \text{m sec}$$

Übergang Nr. 5 : $\Phi(^1\Delta_0^{\pm 2}) \longrightarrow \Phi(^3\Sigma^-_{m_s=\pm 1})$

$$\Gamma = N \left| \begin{array}{c|c|c} \langle a\,^1\Delta_0^{+2} + d_1 A\,^3\Pi_{+1}^{+1} + \tilde{d}_1 C\,^3\Pi_{+1}^{+1} & \hat{O} & X\,^3\Sigma_{+1}^- + b_1 A\,^3\Pi_0^{+1} + \tilde{b}_1 C\,^3\Pi_0^{+1} + b_2 1.^1\Pi_0^{+1} + \tilde{b}_2 2.^1\Pi_0^{+1} + b_3 A''\,^3\Sigma_{+1}^+ \rangle \\ \langle a\,^1\Delta_0^{-2} + e_1 A\,^3\Pi_{-1}^{-1} + \tilde{e}_1 C\,^3\Pi_{-1}^{-1} & & X\,^3\Sigma_{-1}^- + c_1 A\,^3\Pi_0^{-1} + \tilde{c}_1 C\,^3\Pi_0^{-1} + c_2 1.^1\Pi_0^{-1} + \tilde{c}_2 2.^1\Pi_0^{-1} + c_3 A''\,^3\Sigma_{-1}^+ \rangle \end{array} \right|^2$$

$$\Gamma_{^1\Delta^{+2} \to {}^3\Sigma^-_{+1}} = N \left| d_1^* \langle A\,^3\Pi^{+1} | \vec{R} | X\,^3\Sigma^- \rangle + \tilde{d}_1^* \langle C\,^3\Pi^{+1} | \vec{R} | X\,^3\Sigma^- \rangle + b_2 \langle a\,^1\Delta^{+2} | \vec{R} | 1.^1\Pi^{+1} \rangle + \tilde{b}_2 \langle a\,^1\Delta^{+2} | \vec{R} | 2.^1\Pi^{+1} \rangle \right|^2$$

$\Gamma_{^1\Delta^{-2} \to {}^3\Sigma^-_{-1}}$ analog

$$\Gamma = 2.2 \ \text{sec}^{-1} \qquad \tau_5 = 450 \ \text{m sec}$$

Abbildung Nr. 11

| | Ω = - 2 | | Ω = - 1 | | | Ω = 0 | | | | Ω = + 1 | | | Ω = + 2 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $^1\Delta_g^{-2}(0)$ | $^3\Pi_g^{-1}(-1)$ | $^3\Sigma_g^-(-1)$ | $^3\Pi_g^{-1}(0)$ | $^1\Pi_g^{-1}(0)$ | $^3\Sigma_g^-(0)$ | $^1\Sigma_g^+(0)$ | $^3\Pi_g^{-1}(+1)$ | $^3\Pi_g^{+1}(-1)$ | $^3\Sigma_g^-(+1)$ | $^3\Pi_g^{+1}(0)$ | $^1\Pi_g^{+1}(0)$ | $^1\Delta_g^{+2}(0)$ | $^3\Pi_g^{+1}(+1)$ |
| $^1\Delta_g^{-2}(0)$ | 7918. | | | | | | | | | | | | | |
| $^3\Pi_g^{-1}(-1)$ | 108. | 65216. | | | | | | | | | | | | |
| $^3\Sigma_g^-(-1)$ | | | 0. | | | | | | | | | | | |
| $^3\Pi_g^{-1}(0)$ | | | 82. | 65310. | | | | | | | | | | |
| $^1\Pi_g^{-1}(0)$ | | | 78. | 0. | 76520. | | | | | | | | | |
| $^3\Sigma_g^-(0)$ | | | | | | 0. | | | | | | | | |
| $^1\Sigma_g^+(0)$ | | | | | | 176. | 13195. | | | | | | | |
| $^3\Pi_g^{-1}(+1)$ | | | | | | 82. | -76. | 65404. | | | | | | |
| $^3\Pi_g^{+1}(-1)$ | | | | | | -82. | 76. | 0. | 65404. | | | | | |
| $^3\Sigma_g^-(+1)$ | | | | | | | | | | 0. | | | | |
| $^3\Pi_g^{+1}(0)$ | | | | | | | | | | -82. | 65216. | | | |
| $^1\Pi_g^{+1}(0)$ | | | | | | | | | | 78. | 0. | 76520 | | |
| $^1\Delta_g^{+2}(0)$ | | | | | | | | | | | | | 7918. | |
| $^3\Pi_g^{+1}(+1)$ | | | | | | | | | | | | | -108. | 65216 |

Abbildung Nr. 12

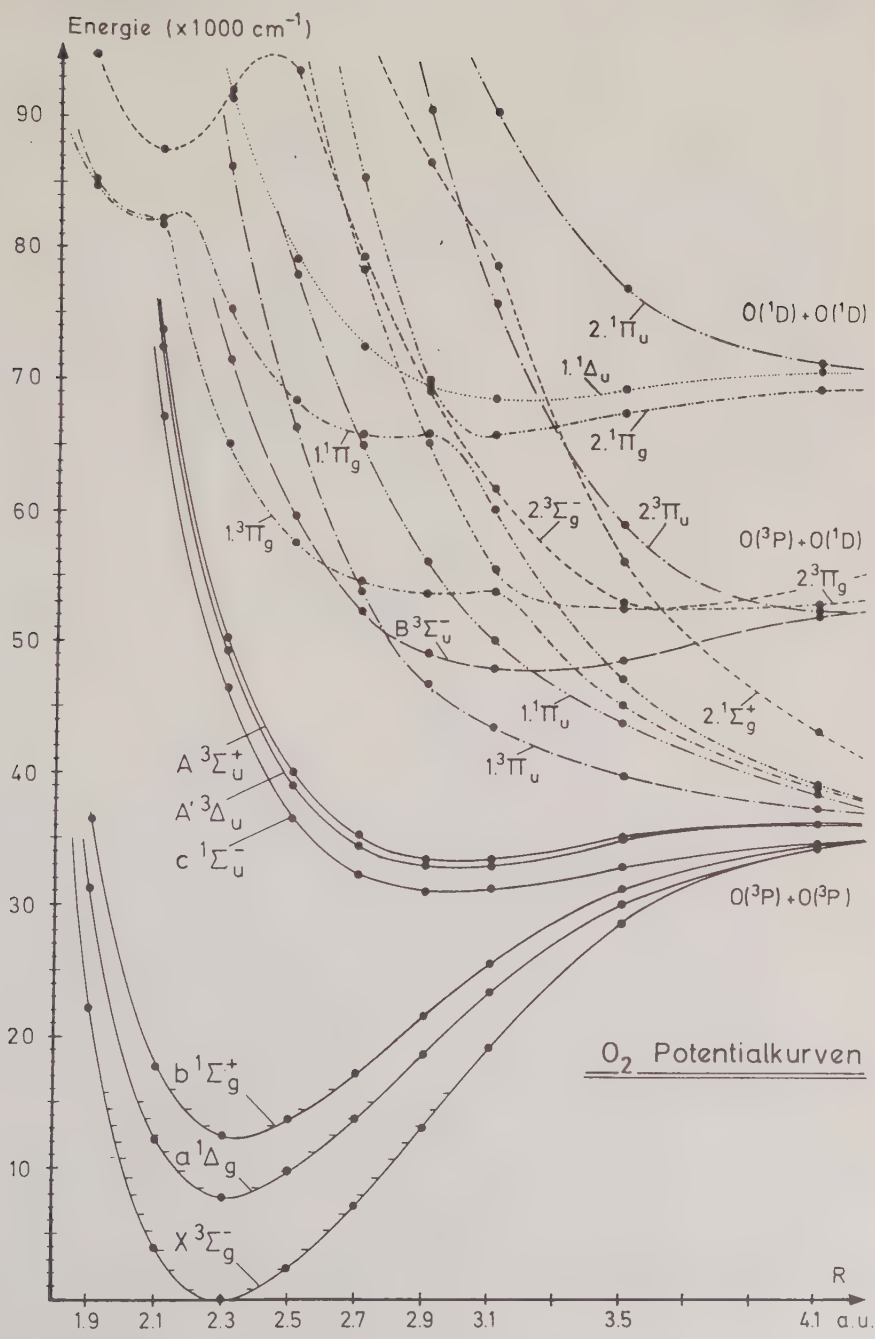


Abbildung Nr. 13

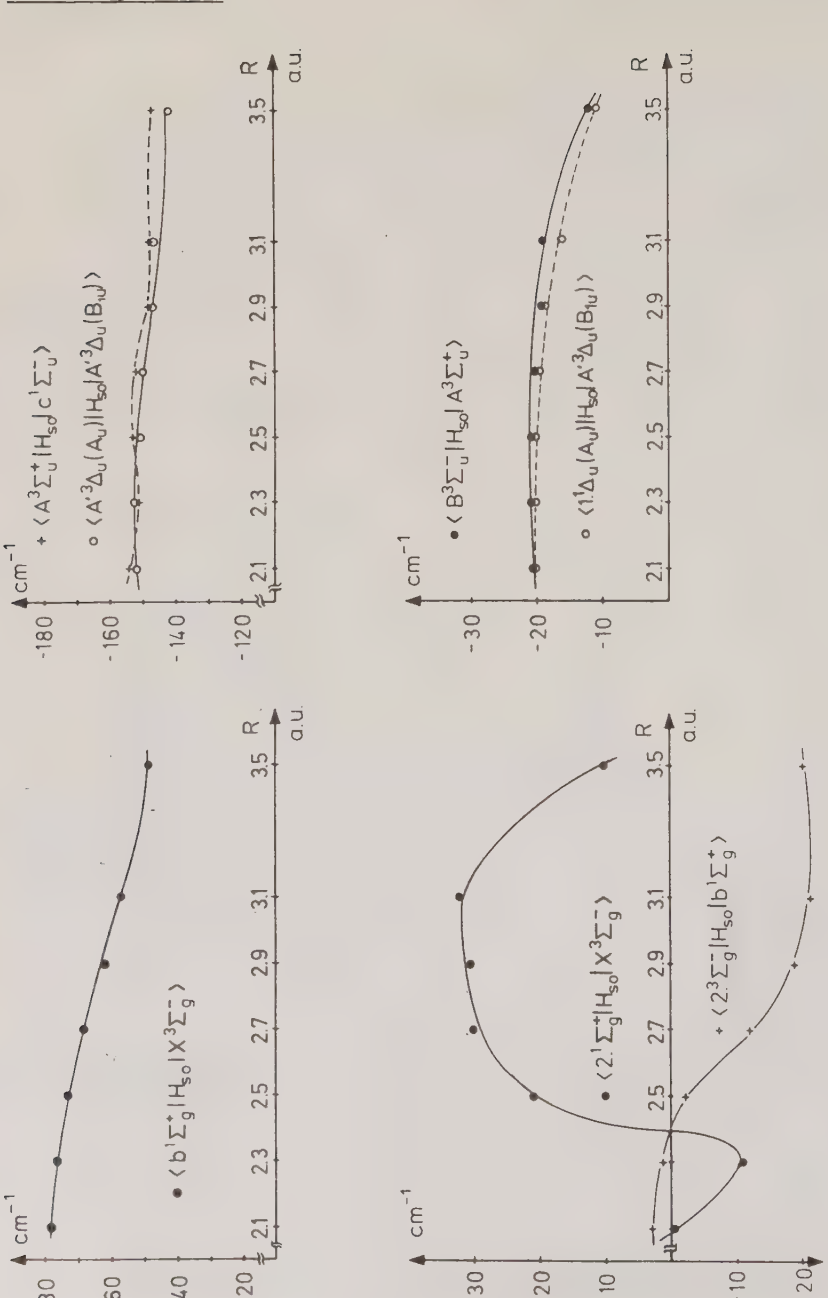


Abbildung Nr. 14

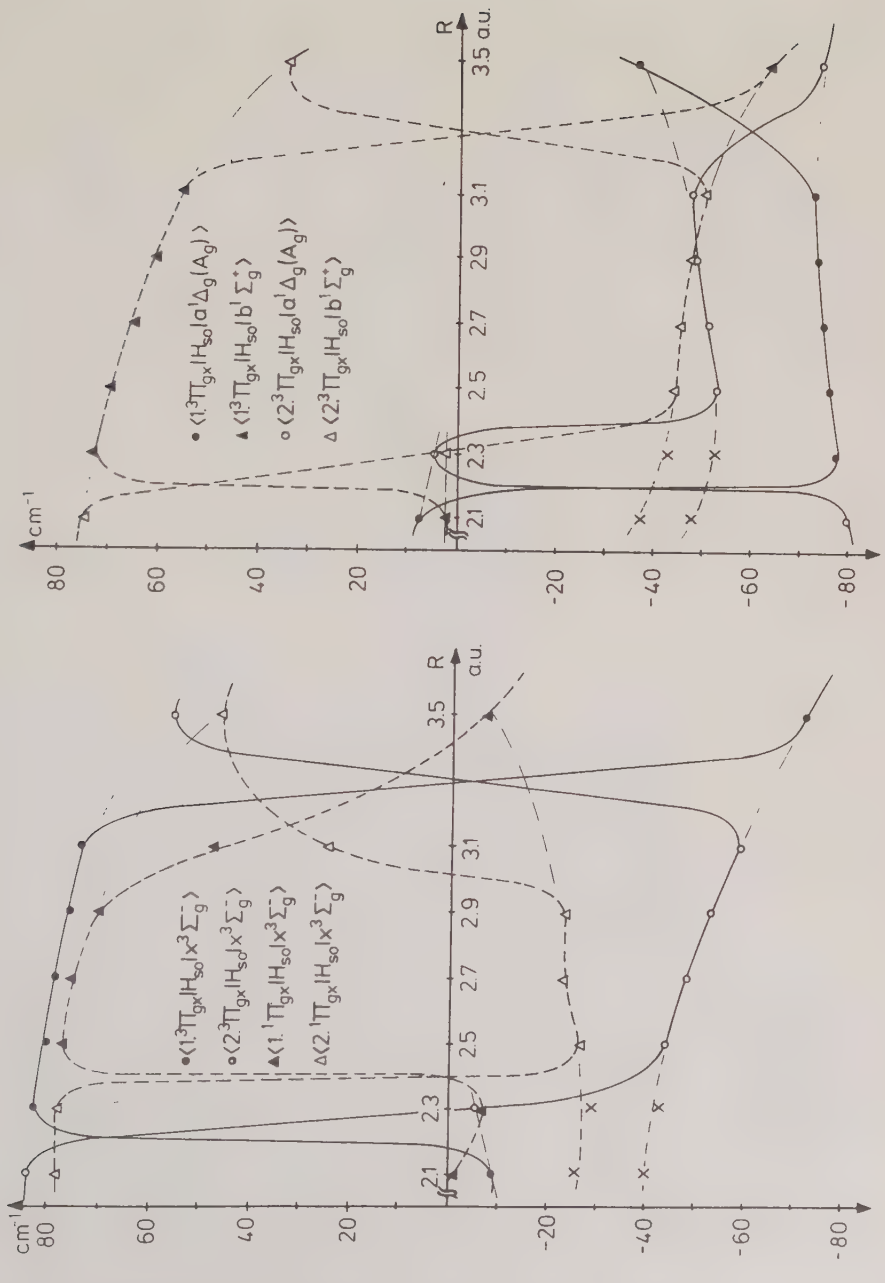


Abbildung Nr. 15

Abbildung Nr. 16

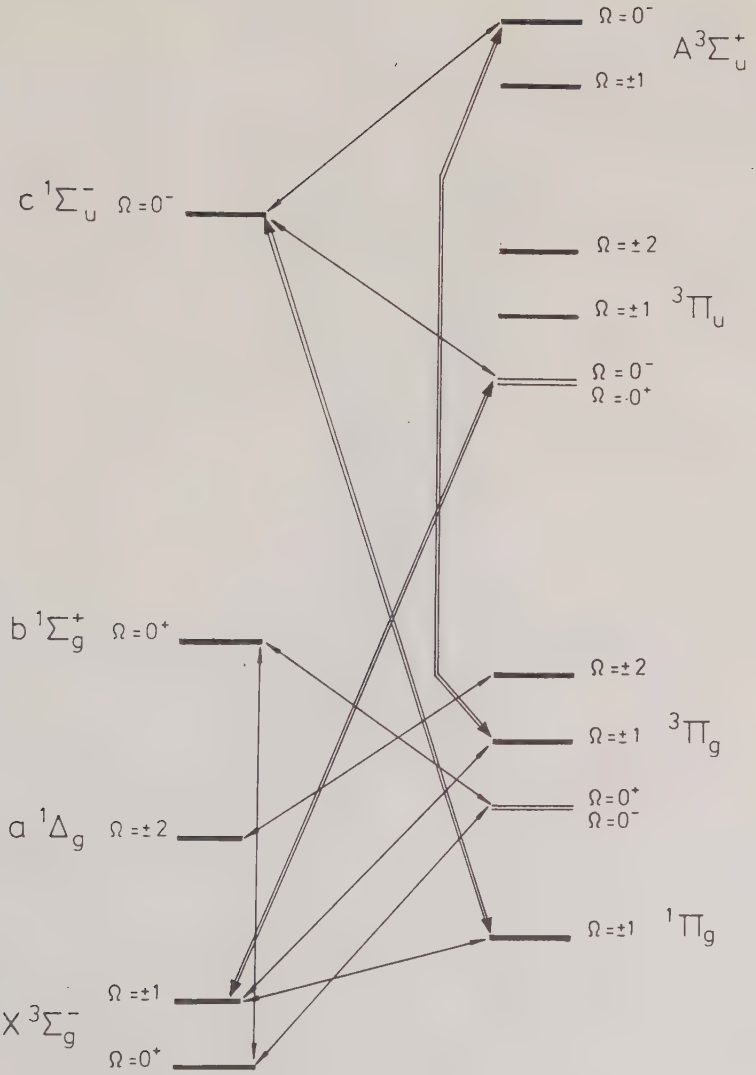


Abbildung Nr. 17

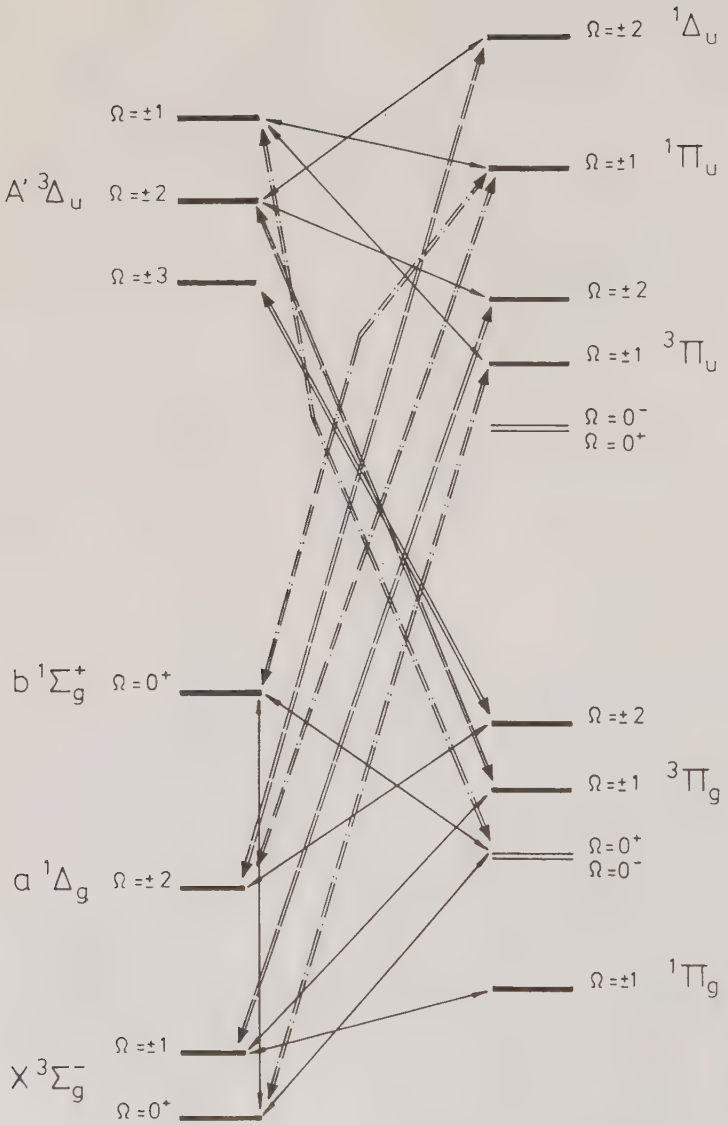


Abbildung Nr. 18

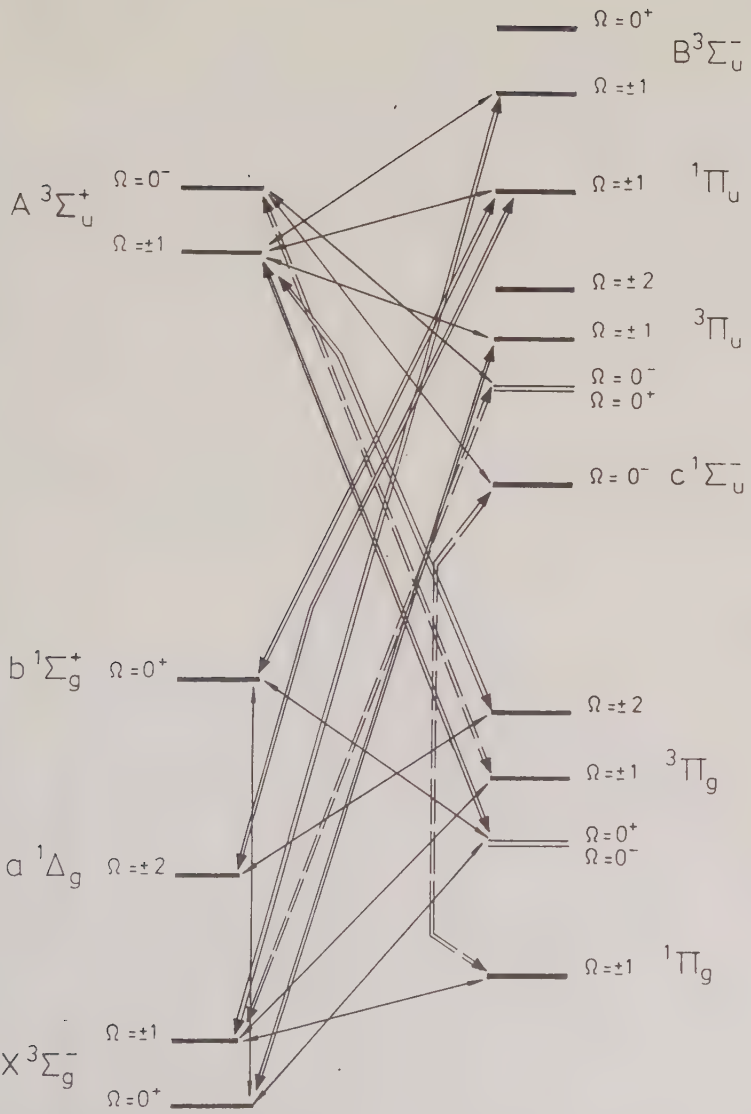


Abbildung Nr. 19

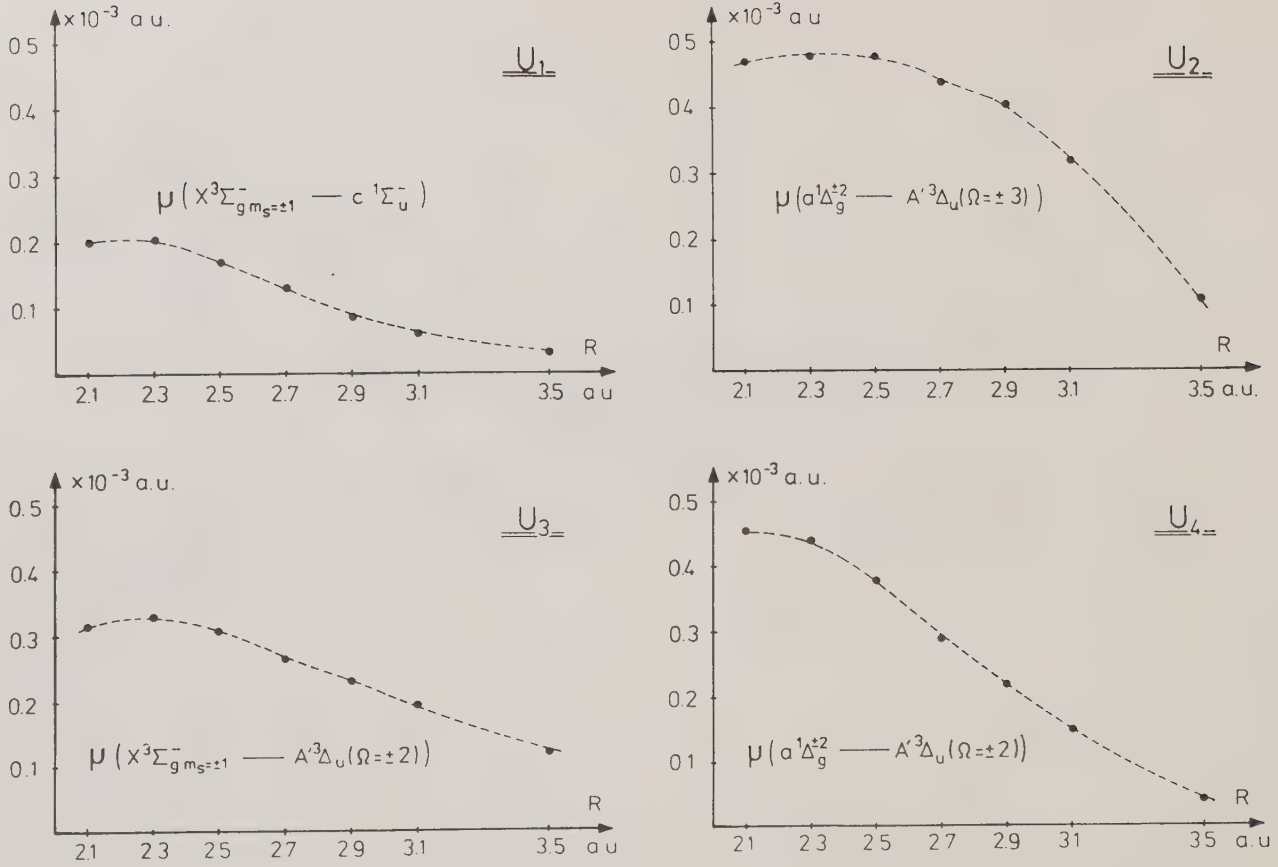
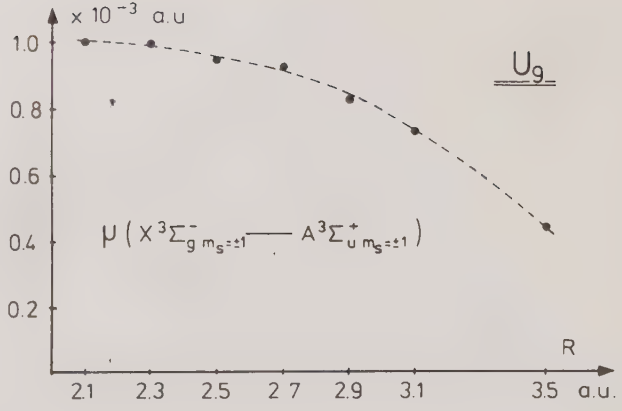
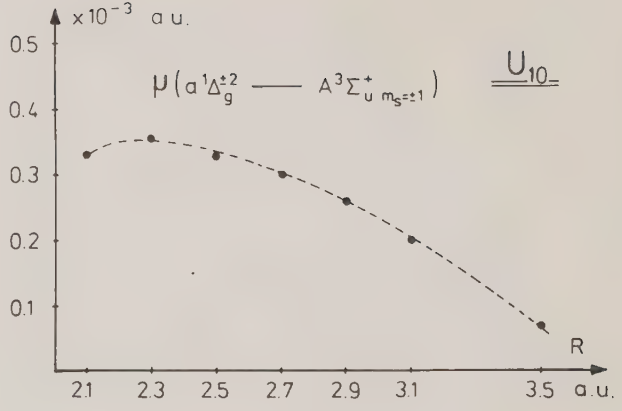
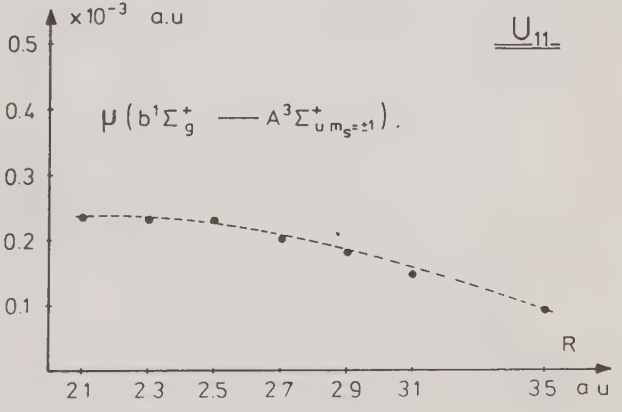


Abbildung Nr. 20

Abbildung Nr. 21



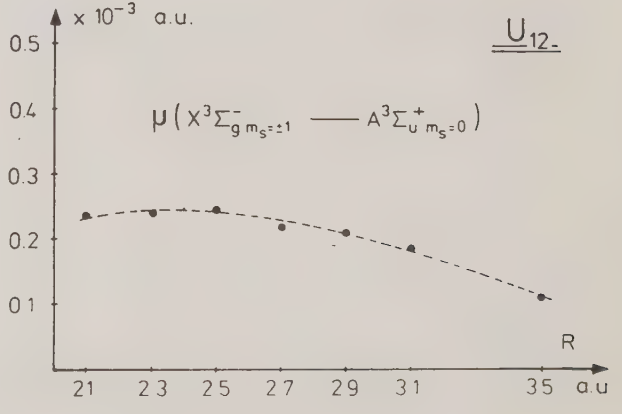



Abbildung Nr. 22

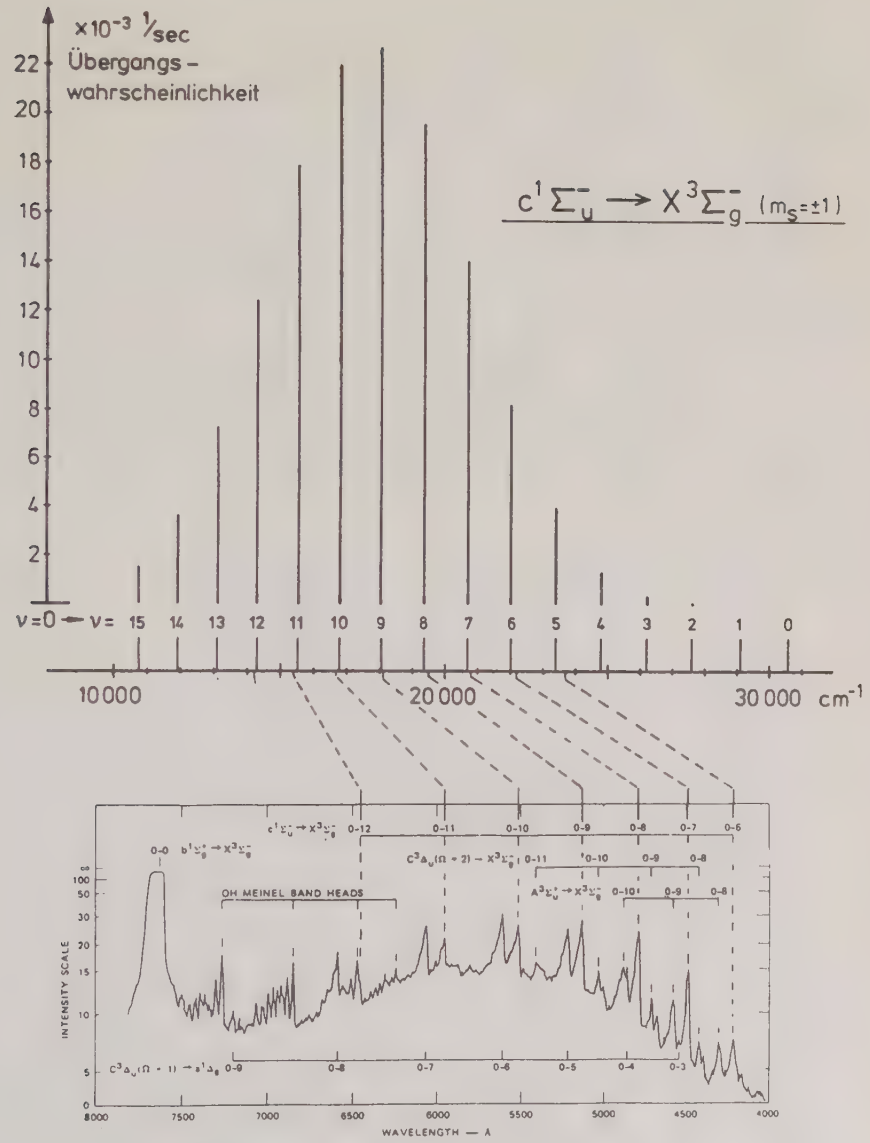



FIG. 2. Microdensitometer trace of $^{16}O_2$ emission spectrum, 4000–8000 Å. Conditions: 38 mtorr $O_2$, 20 torr He, 2 min film exposure.

T. G. Slanger Ref. [54]

Abbildung Nr. 23

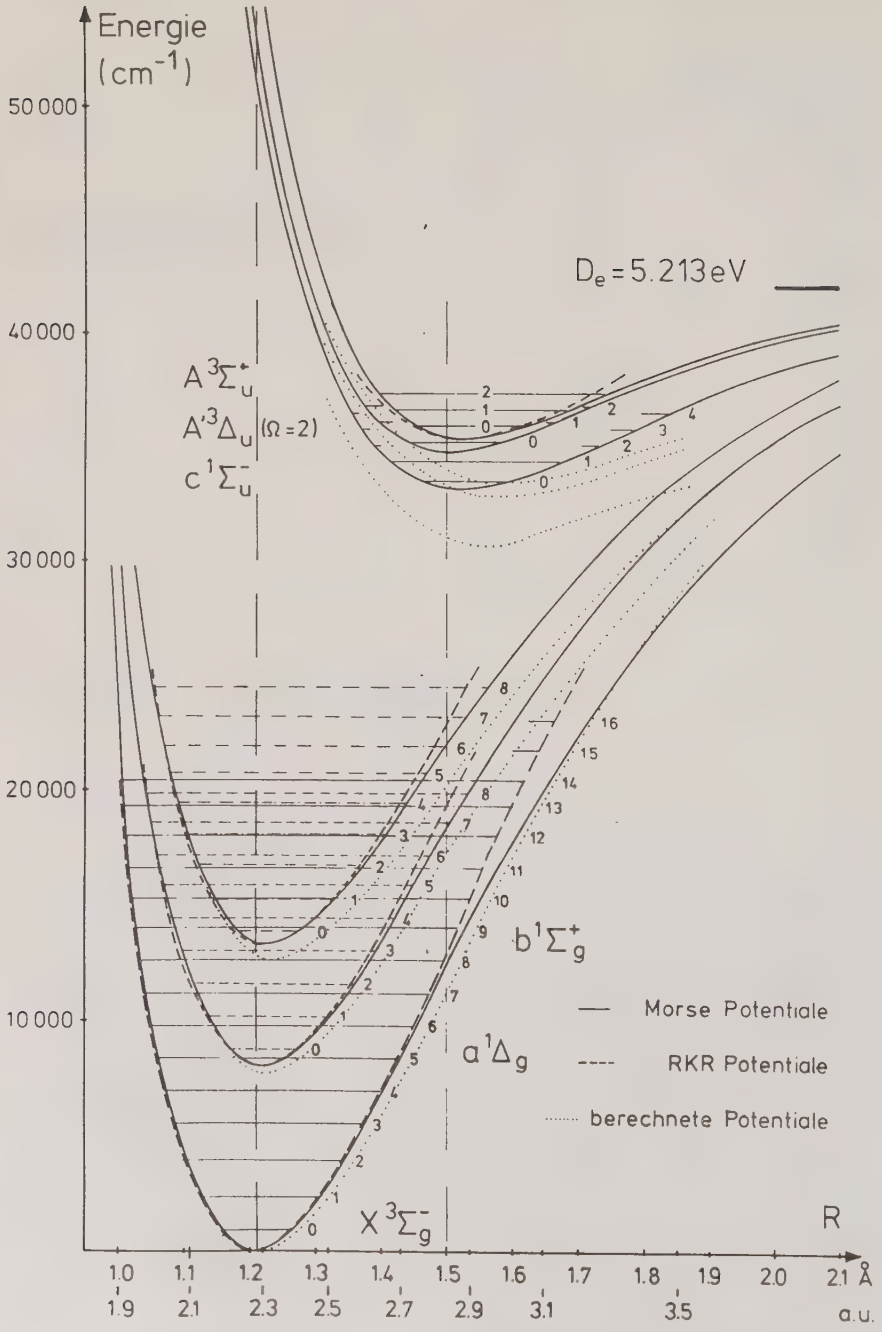


Abbildung Nr. 24

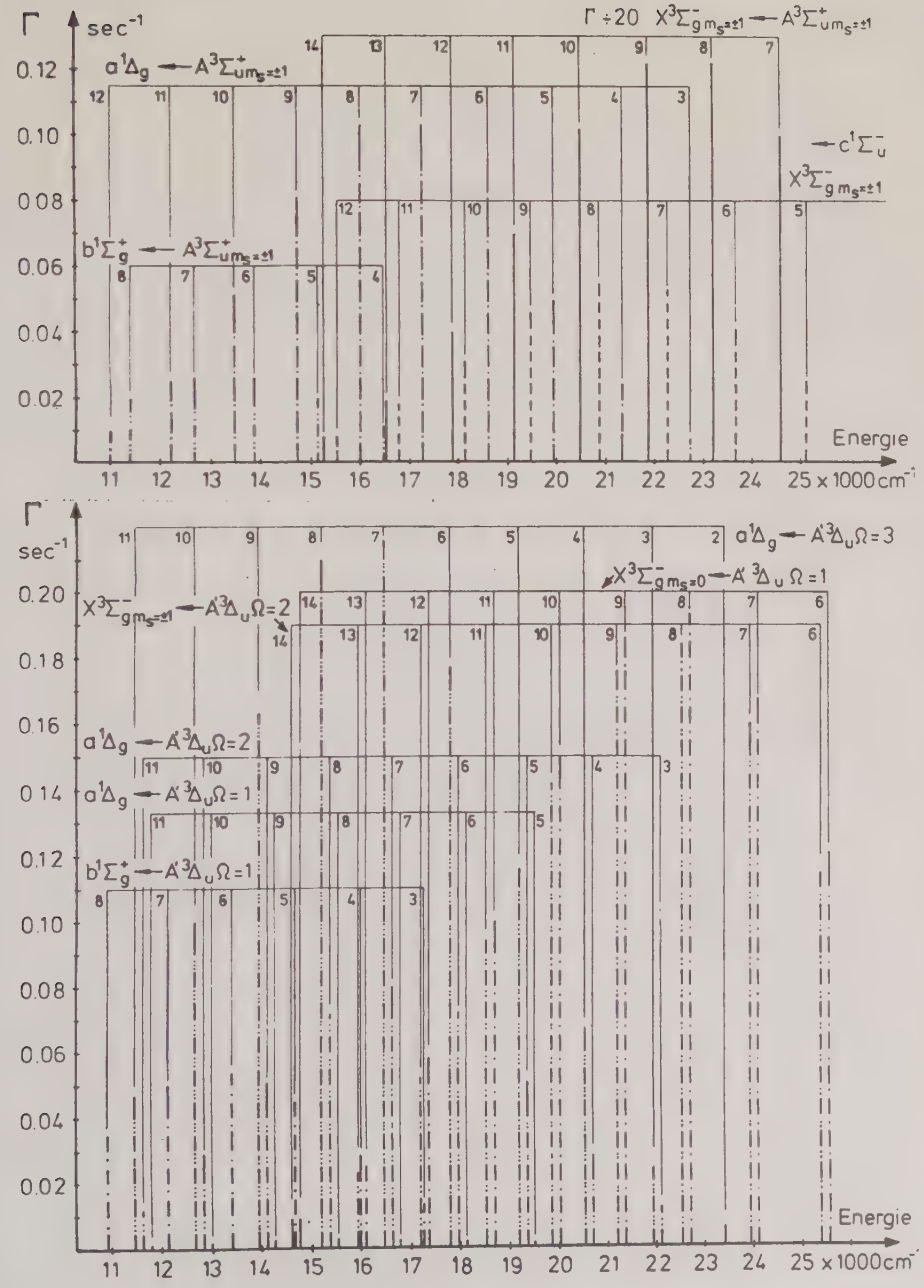
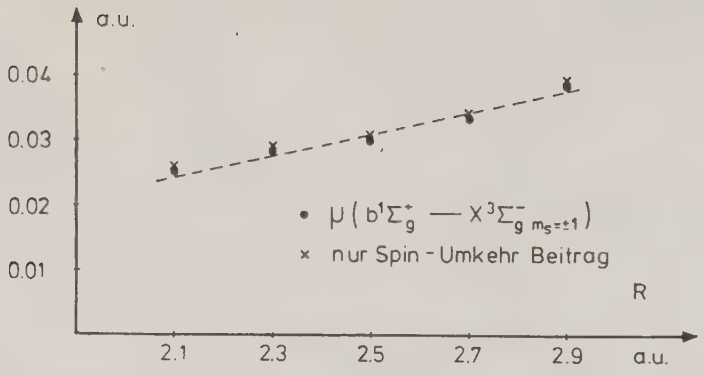
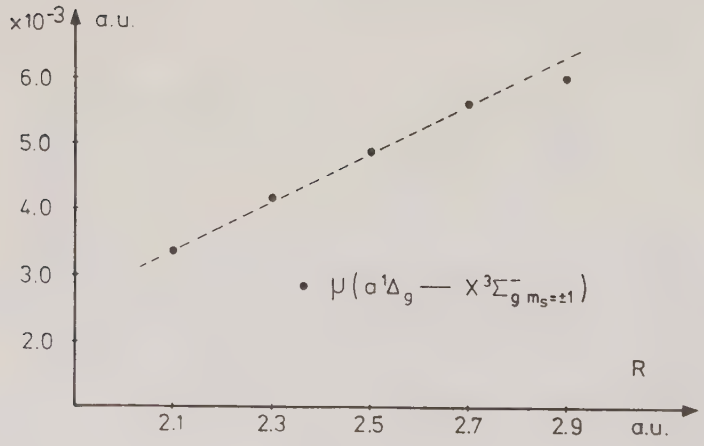
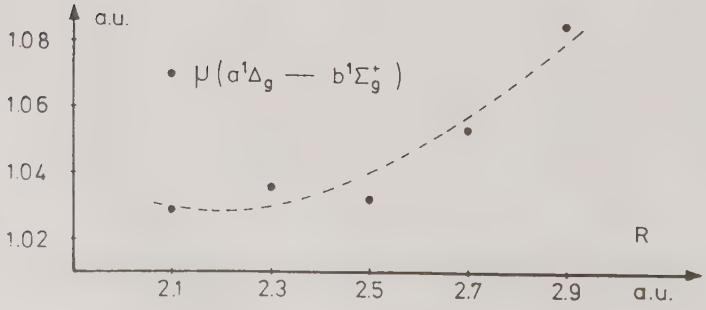


Abbildung Nr. 25



Diese Arbeit entstand am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Bonn. Mein Dank gilt Frau Prof. Dr. Peyerimhoff für die Betreuung dieser Arbeit und ihre Anleitung und Förderung.
Außerdem danke ich allen Mitarbeitern in den TC - Gruppen der Universitäten Bonn und GH - Wuppertal unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Buenker für zahlreiche helfende Diskussionen. Mein besonderer Dank gilt dabei Frau Dr. C.M. Marian, Herrn Dr. B.A. Heß und Herrn Dr. C. Chabalowski.
Von besonderem Wert für die Fertigstellung dieser Arbeit war die Hilfe meiner Mutter, die sich bereit erklärt hatte, das Schreiben der Endfassung zu übernehmen, und meiner Frau, die einen Teil der Abbildungen anfertigte.
Die Rechnungen wurden am regionalen Hochschulrechenzentrum der Universität Bonn und auf dem Perkin Elmer Computer des Sonderforschungsbereiches 42 durchgeführt.

# Lebenslauf

Name : Rainer Klotz

geboren am 30.9.1953 in Köln.
Sohn des Kaufmanns Hermann Klotz und seiner Frau Marianne Klotz, geborene Kutt.

1960 - 1968 Besuch der Grund-und Hauptschule in Köln.

1970 - 1972 Besuch der Vorstufe zur Fachoberschule in Köln.

1972 - 1973 Fachoberschule für Technik, Fachrichtung Elektrotechnik mit der Fachhochschulreife abgeschlossen.

1968 - 1971 Berufsausbildung als Fernmeldemonteur bei der Siemens AG in Köln.

1971 - 1972 Praktische Tätigkeit im erlernten Beruf.

1974 - 1975 Wehrdienstzeit

1973 - 1974 Studium im Fachbereich Energieelektronik an der GH - Siegen.

1975 - 1978 Grundstudium der Physik an der GH - Wuppertal.

1978 - 1982 Hauptstudium der Physik an der Friedrich - Wilhelms Universität Bonn und Abschluß des Studiums mit der Arbeit " Untersuchung der Abhängigkeit des Spin-Bahn-Wechselwirkungselementes von der Atomorbitalbasis" angefertigt am Lehrstuhl für Theoretische Chemie unter Anleitung von Frau Professor Peyerimhoff.

1982 - 1984 Als wissenschaftlicher Mitarbeiter am gleichen Lehrstuhl mit dem Arbeitsgebiet "Spin-Bahn - Kopplungen in Molekülen" beschäftigt.